

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

XP-002264837

AN - 1993-348619 [44]

AP - JP19920089338 19920316 JP19920089338 19920316; [Previous Publ. J05255604]

CPY - FUJF

DC - E23 G05 G06 P75

FS - CPI;GMPI

IC - B41M5/38 ; C09B55/00

MC - E25-C G02-A04B G05-F01 G06-A02 G06-C04

M4 - [01] B614 B615 B701 B702 B711 B712 B720 B732 B741 B742 B743 B744 B815 B831 B832 B834 C216 C316 D011 D012 D013 D014 D019 D022 D023 D024 D025 D029 D040 D611 D622 D699 D970 E150 E260 E440 F010 F011 F012 F013 F014 F015 F019 F020 F021 F029 F111 F431 F499 F553 F653 G001 G002 G010 G011 G012 G013 G015 G016 G017 G018 G019 G020 G021 G022 G029 G040 G100 G111 G112 G113 G221 G299 H100 H101 H102 H103 H121 H141 H142 H143 H181 H182 H201 H202 H211 H212 H321 H341 H342 H343 H401 H402 H403 H404 H405 H421 H441 H442 H443 H444 H521 H522 H541 H542 H543 H592 H594 H599 H600 H601 H602 H608 H609 H621 H641 H642 H643 H685 J011 J012 J013 J014 J211 J221 J222 J231 J241 J242 J271 J272 J311 J321 J322 J331 J332 J341 J342 J371 J372 J521 J522 J523 J581 J582 J583 K0 K352 K353 K399 K431 K432 K442 K499 L145 L199 L3 L355 L432 L462 L499 L640 L699 L930 L942 L999 M1 M111 M112 M113 M114 M115 M116 M119 M121 M122 M123 M124 M125 M126 M129 M131 M132 M136 M139 M141 M142 M143 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M250 M262 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M340 M342 M344 M349 M353 M373 M381 M383 M391 M392 M393 M411 M412 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523 M530 M531 M532 M533 M540 M710 M903 M904 Q334 Q338 Q339 Q344 Q345 Q346 W001 W003 W030 W031 W321 W335 W336 W553; 02371 03493 40030 50929; 9344-D3701-N

PA - (FUJF) FUJI PHOTO FILM CO LTD

PN - JP5255604 A 19931005 DW199344 C09B55/00 029pp

- JP2665642B2 B2 19971022 DW199747 C09B55/00 028pp

PR - JP19920089338 19920316

XA - C1993-154774

XIC - B41M-005/38 ; C09B-055/00

XP - N1993-268888

AB - J05255604 A pyrazoloazole-azomethine colouring matter is of general formula (I) where Za, Zb and Zc are -CR8= or -N=; R3, R4, R5, R6 and R7 are hydrogen atom or a non-metal substit.; R8 is hydrogen atom or a non-metal substit.; R1 and R2 are a gp. having the structure represented by the formulae (II), (III) or (IV) where R9, R10, R11 and R12 are hydrogen atom or a substit. replaceable with alkyl; R13 is alkyl, aryl, heterocyclic gp., -NR14R15, or -OR16; R14, R15 and R16 are alkyl, aryl or heterocyclic gp.; (R3 and R4) and/or (R4 and R1) and/or (R1 and R2) and/or (R2 and R5) and/or (R5 and R6) and/or (R14 and R15) respectively may link up with each other to form a ring.

- This colouring matter is pref. used in the material for supplying a colouring matter for thermal transfer.
- USE/ADVANTAGE - This colouring matter is used for image formation in coloured photos, coloured electronic photos, thermal transfer or printing, and also for filters for camera tube or liq. crystal display. It has good light-resistance.

- (Dwg.0/0)-

CN - 9344-D3701-N

IW - PYRAZOLO AZOLE AZO METHINE COLOUR MATTER IMAGE FORMATION COLOUR
PHOTOGRAPH COLOUR ELECTRONIC PHOTOGRAPH FILTER CAMERA TUBE

IKW - PYRAZOLO AZOLE AZO METHINE COLOUR MATTER IMAGE FORMATION COLOUR
PHOTOGRAPH COLOUR ELECTRONIC PHOTOGRAPH FILTER CAMERA TUBE

NC - 001

OPD - 1992-03-16

ORD - 1993-10-05

PAW - (FUJF) FUJI PHOTO FILM CO LTD

RRL - 02371 03493 40030 50929

TI - Pyrazolo:azole-azo:methine colouring matter - used for image formation
in coloured photos, coloured electronic photos, filters for camera
tubes etc.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255604

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 55/00	A	8619-4H		
B 4 1 M 5/38		8305-2H	B 4 1 M 5/26	1 0 1 K

審査請求 未請求 請求項の数2(全 29 頁)

(21)出願番号 特願平4-89338

(22)出願日 平成4年(1992)3月16日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 御子柴 尚

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72)発明者 小坂 朋美

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

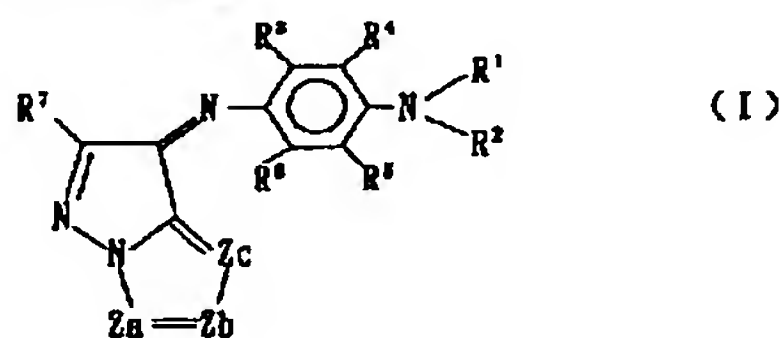
(54)【発明の名称】 ピラゾロアゾールアゾメチン色素およびそれを含有する熱転写色素供与材料

(57)【要約】 (修正有)

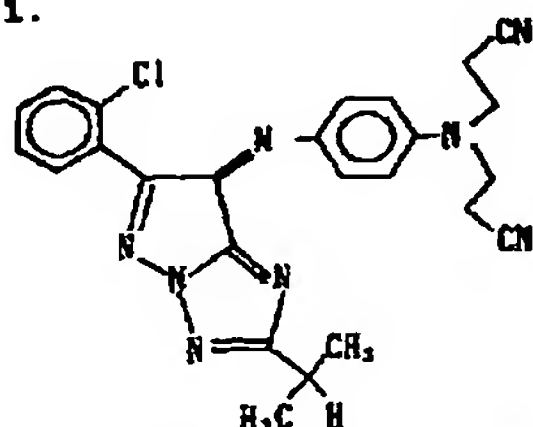
【目的】画像形成用あるいは、フィルター用として堅牢性の高い優れた色素を提供する。

【構成】一般式 (I) 例えば式 1 の色素ピラゾロアゾールアゾメチン色素。

を、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は各々独立に水素原子あるいは非金属の置換基を、 R^8 は水素原子あるいは非金属の置換基を表わす。 R^1 、 R^2 は、式(II)、(II I) 又は(IV)の構造である。]



1.



[Z a、Z b、Z cは各々独立に $-CR^8=$ 又は $-N=$

(2)

特開平5-255604

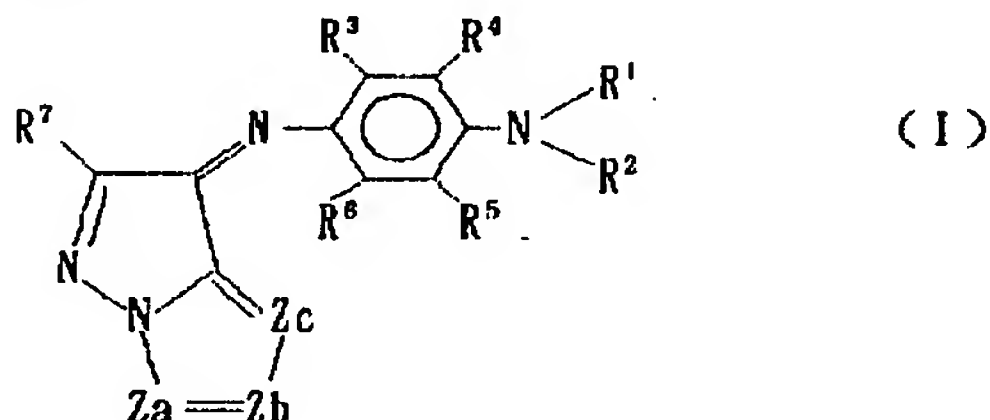
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表わされるピラゾロアゾールアゾメチン色素。一般式(I)

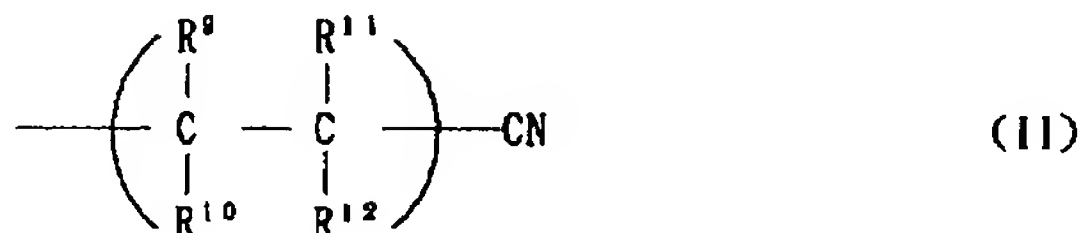
【化1】



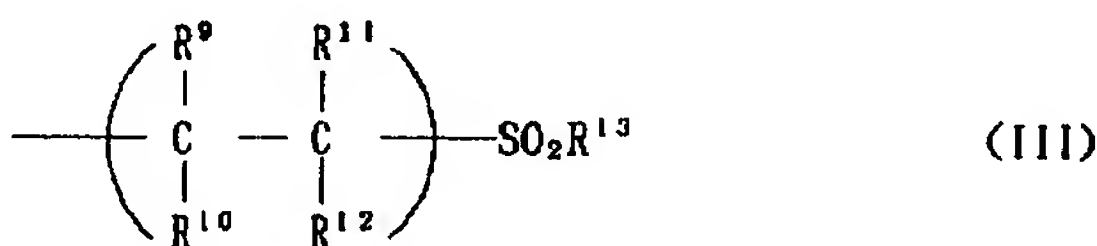
(I)

10

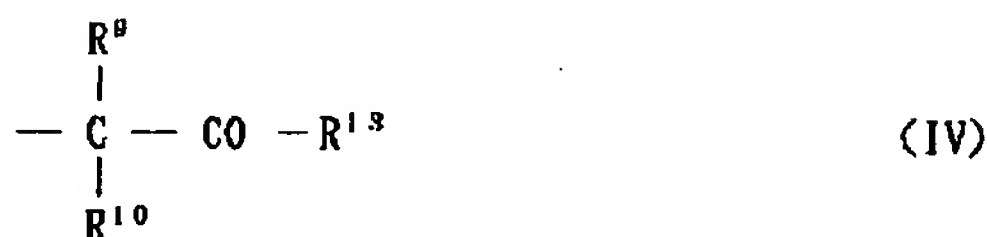
*



(II)



(III)



(IV)

(II)、(III) および、(IV) 式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、各々独立に水素原子、又はアルキル基に置換可能な置換基を表わす。 R^{13} はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、 $-NR^{14}R^{15}$ 、 $-OR^{16}$ を表わす。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、各々独立にアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。 R^3 と R^4 および/又は R^4 と R^5 および/又は R^5 と R^6 および/又は、 R^2 と R^5 および/又は R^5 と R^6 および/又は、 R^{14} と R^{15} は互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【請求項2】 支持体上に熱移行性色素を含む色素供与層を有する熱転写色素供与材料において、該色素色与層が請求項1の色素を少なくとも1種含有することを特徴とする熱転写色素供与材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はカラー写真、カラー電子写真、インクジェット方式、感熱転写方式、印刷等における画像形成用色素、あるいはカラー写真感光材料用、固体撮像管やカラー液晶テレビ用フィルター染料として有用なピラゾロアゾールアゾメチン色素に関するものである。更に詳しくは、光堅牢性が改良されたピラゾロアゾールアゾメチン色素に関する。

* 式中、 Za 、 Zb 、 Zc は、各々独立に $-CR^8=$ 又は $-N=$ を表わす。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、各々独立に、水素原子あるいは、非金属の置換基を表わす。 R^8 は、水素原子あるいは、非金属の置換基を表わす。 R^1 、 R^2 は、各々独立に、式(II)、(III)又は(IV)の構造である。

【化2】

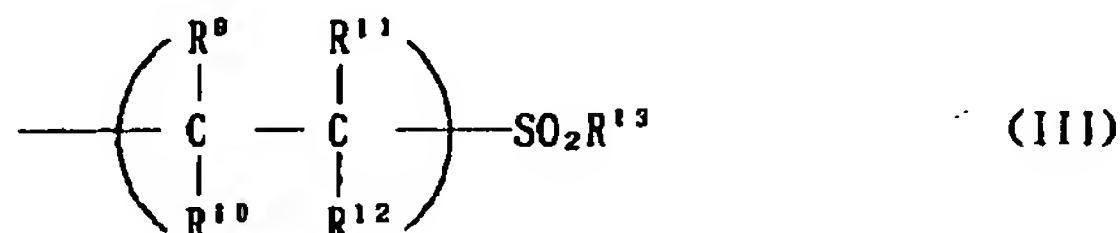
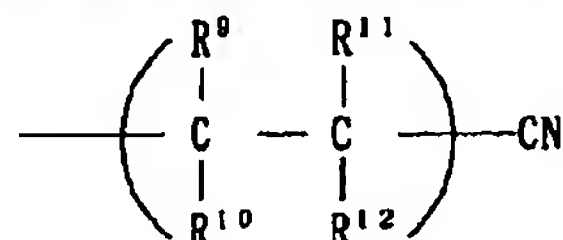
【0002】

【従来の技術】 アゾメチン色素、特に p -ジアルキルアミノフェニル基がイミンの窒素原子に結合したアゾメチン色素は活性メチレン類やフェノール類と N 、 N -ジアルキル- p -フェニレンジアミン類との酸化カップリング反応により形成され、しかも色調がイエロー、レッド、マゼンタ、ブルー、シアンと多岐に亘るためイエロー、マゼンタ、シアンの三色混合による減色法を用いるハロゲン化銀カラー写真感光材料における画像形成用色素として広く用いられてきている。フェノール類、ナフトール類や2,4-ジフェニルイミダゾール類等からはブルーないしシアン染料が形成され、5-ピラゾロン類、アシルアセトニトリル類、1H-ピラゾロ〔1,5-a〕ベンズイミダゾール類、1H-ピラゾロ〔5,1-c〕-1,2,4-トリアゾール類、1H-ピラゾロ〔2,3-b〕-1,2,4-トリアゾール類等からはマゼンタないしブルー色素が形成され、アシルアセトアニリド類、ジアシルメタン類、マロンジアニリド類等からはイエロー色素が形成される。このような色素については特開昭60-186567号、同63-145281号及び同63-113077号などに記載がある。近年、カラー電子写真、インクジェット方式、感熱転写方

式等新しいカラー画像形成方法が提案されるようになり、また一方ではエレクトロニックイメージングの発展と相俟って固体撮像管やカラー液晶テレビ用フィルターの需要が増大し、アゾメチン色素がカラー写真用のみならず様々なシステムあるいは商品において応用、検討されるようになった。ピラゾロアゾール系アゾメチン色素は、吸収波形がシャープであり、短波側の不要吸収も小さく画像形成用及びフィルター用色素として理想的な吸収特性を有していることは、特開昭60-186567号、同63-145281号、同64-48863号、同64-48862号、同64-63194号、特開平2-208094号、同2-265791号、同3-7386号、同4-13774号、同4-9381号、米国特許4,973,573号に記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これら公知のピラゾロアゾールアゾメチン色素の堅牢性は十分なものではなかった。そのため、例えばこれら色素を画像形成用色素として用いると、画像がわずかの期間で褪色あるいは変色してしまうという欠点があった。又、これら色素をフィルター用染料として用いると、耐久性が不十分であるといった欠点を有していた。このように、堅牢性の高いピラゾロアゾールアゾメチン色素の開発が強く望まれていた。上記の問題を解決するため、本発明者は、ピラゾロアゾールアゾメチン色素の構造と光堅牢性との関係について、鋭意研究を行った。その結果、ピラゾロアゾールアゾメチン色素の置換基に特定の構造の置換基が存在すると、非常に光堅牢性が高くなることを知見し*



【0009】式(II)、(III)および(IV)式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、各々独立に水素原子、又はアルキル基に置換可能な置換基を表わす。 R^{13} は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、 $-NR^{14}R^{15}$ 、 $-OR^{16}$ を表わす。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は、各々独立にアルキル

*た。

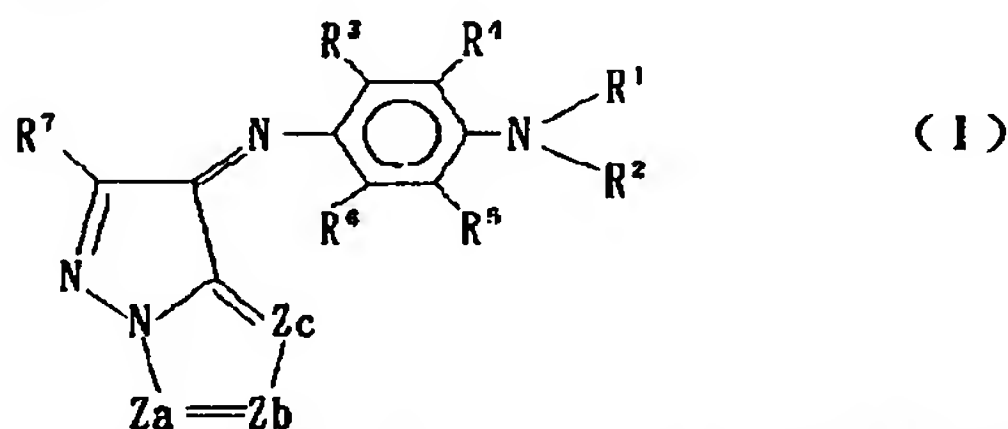
【0004】本発明の目的は、画像形成用として、あるいは、フィルター用として優れた色素を提供することである。本発明の他の目的は、光、熱などの堅牢性の高い色素を提供することである。本発明の他の目的は、堅牢性の高い画像を与える熱転写色素供与材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記一般式(I)で表わされるピラゾロアゾールアゾメチン色素によって達成された。

【0006】

【化3】



【0007】式中、 Z_a 、 Z_b 、 Z_c は、各々独立に $-CR^8=$ 又は $-N=$ を表わす。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、各々独立に、水素原子あるいは、非金属の置換基を表わす。 R^8 は、水素原子又は、非金属の置換基を表わす。 R^1 、 R^2 は、各々独立に、式(II)、(III)又は(IV)の構造である。

【0008】

【化4】

基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。 R^3 と R^4 および/又は R^4 と R^5 および/又は R^5 と R^6 および/又は R^1 と R^2 および/又は R^1 と R^6 は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

【0010】更に、以下の熱転写色素供与材料によって達成された。支持体上に熱移行性色素を含む色素供与層を有する熱転写色素供与材料において、該色素供与層が上述の色素を少くとも一種含有することを特徴とする熱転写色素供与材料。

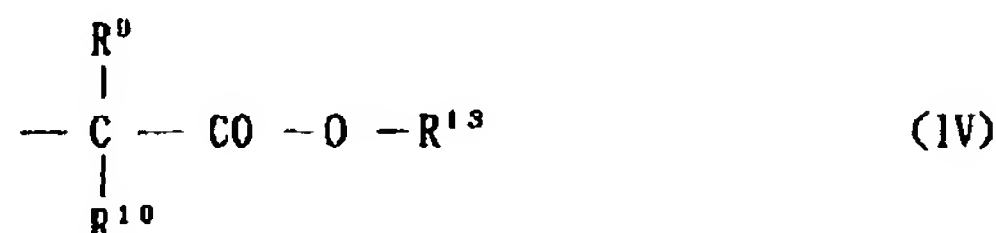
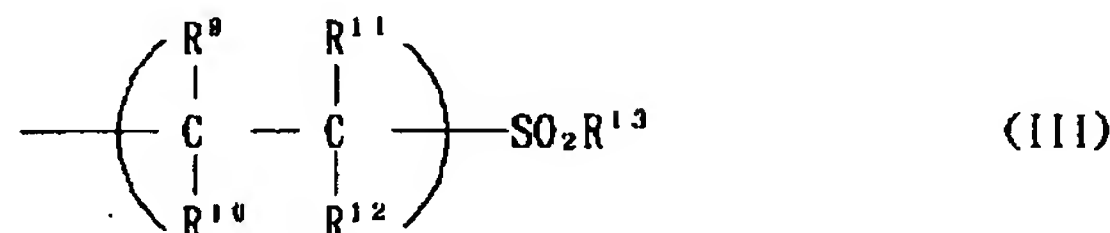
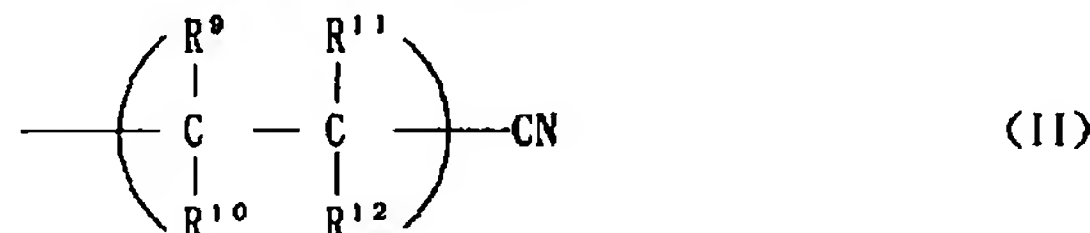
【0011】以下に一般式(I)について詳細に説明する。式中、Za、Zb、Zcは、各々独立に $-CR^8=$ 、 $-N=$ を表わす。R⁸の表わす非金属の置換基の例としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリー*

*ルオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基などが挙げられる。R⁸は、水素原子又は、非金属の置換基を表わす。R⁸は、水素原子、アルキル基(置換されていてもよく、炭素数1~30)、アリール基(置換又は無置換の炭素数6~30)、アシル基(置換又は無置換の炭素数1~30)、アシルオキシ基(置換又は無置換の炭素数1~30)、アシルアミノ基(置換又は無置換の炭素数1~30)、オキシカルボニル基(炭素数1~30)、アミノカルボニル基(炭素数1~30)、が好ましい。

【0012】式(I)中、R¹、R²は、各々独立に式(II)、(III)又は(IV)の構造である。

【0013】

【化5】

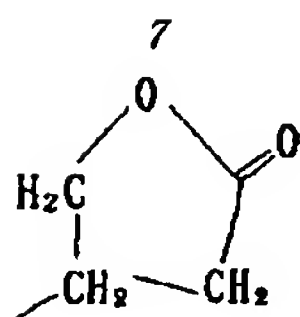


【0014】式(II)、(III)および(IV)式中、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²は、各々独立に水素原子、又は、アルキル基に置換可能な置換基を表わす。R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²の表わすアルキル基に置換可能な置換基の例としては、式(I)のR⁸が表わす、非金属の置換基の説明で述べたものを挙げることができる。その中でも、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²は、水素原子、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基(炭素数6~30)、ヘテロ環基(炭素数3~30)、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシ基(炭素数1~30)、アリールオキシ基(炭素数6~30)、オキシカルボニル基(炭素数1~30)が好ましい。R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²の好ましい

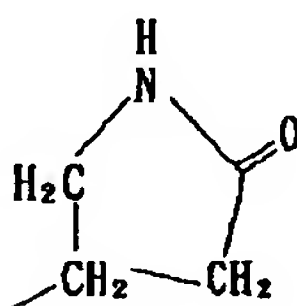
具体例としては、水素原子、置換又は無置換のアルキル基(炭素数1~30。例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-オクチル、シクロヘキシル、2-クロロエチル、2-メトキシエチル、2-メトキシカルボニルエチル)、置換又は無置換のアリール基(炭素数6~30。例えば、フェニル、トリル、p-メトキシフェニル、m-クロロフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(炭素数3~30。例えば下記(a)、(b)、(c)、(d)の構造)、シアノ基、ハロゲン原子(クロロ、ブロモ)などが挙げられる。

【0015】

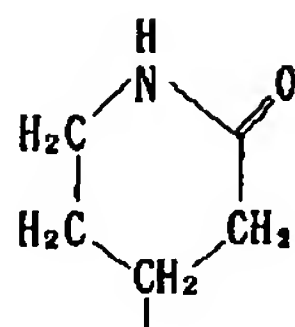
【化6】



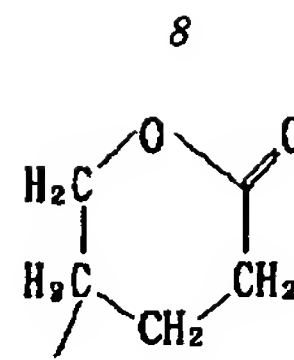
(a)



(b)



(c)

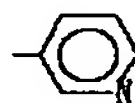


(d)

【0016】 R^{13} は、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、 $-NR^{14}R^{15}$ 、 $-OR^{16}$ を表わす。 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} は各々独立に置換又は無置換の、アリール基、アルキル基、ヘテロ環基を表わす。 R^{13} の具体例としては、アルキル基（炭素数1～30。例えば、メチル、エチル、イソプロピル、2-ジメチル、アミノエチル、n-ドデシル、3-スルホン酸プロピル、2-ヒドロキシカルボニルエチル、ベンジル）、アリール基（炭素数6～30。例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、m-クロロフェニル、p-メトキシフェニル、2, 4-ジクロロフェニル）、ヘテロ環基、（炭素数3～30。例えば下記一般式(e)で表わされる構造。)

【0017】

【化7】



(e)

【0018】 $-NR^{14}R^{15}$ （炭素数0～30。例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、アニリノ、メチルアミノ）、 $-OR^{16}$ （炭素数1～30。例えばメトキシ、エトキシ、n-ブトキシ、メトキシエトキシ、フェノキシ、p-メトキシフェノキシ、m-クロロフェノキシ、o-クロロフェノキシ、テトラゾリルオキシ）などが挙げられる。 $-NR^{14}R^{15}$ で表わされる場合、 R^{14} と R^{15} は結合して環構造を形成していてもよい。その例としては、例えばイソチアゾリルアミノ、チアゾリルアミノなどが挙げられる。 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^8 および R^7 は、各々独立に、水素原子又は非金属の原子団を表わし、非金属の原子団としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基（置換アミノ基を含む）、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、等を表わす。

【0019】 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^7 の好ましい

具体例としては、アルキル基（好ましくは炭素数1～30、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～30、例えばメトキシ、エトキシ、メトキシエトキシ、イソプロポキシ）、ハロゲン原子（例えば臭素、フッ素、塩素）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数1～30のアルキルカルボニルアミノ基（例えばホルミルアミノ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、シアノアセチルアミノ）、好ましくは炭素数7～30のアリールカルボニルアミノ基（例えばベンゾイルアミノ、p-トルイルアミノ、ベンタフルオロベンゾイルアミノ、m-メトキシベンゾイルアミノ））、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル）、シアノ基、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30、メタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノ、N-メチルメタンスルホニルアミノ）、カルバモイル基（好ましくは炭素数2～30のアルキルカルバモイル基（例えばメチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、イソプロピルカルバモイル、t-ブチルカルバモイル、シクロペンチルカルバモイル、シクロヘキシルカルバモイル、メトキシエチルカルバモイル、クロロエチルカルバモイル、シアノエチルカルバモイル、エチルシアノエチルカルバモイル、ベンジルカルバモイル、エトキシカルボニルメチルカルバモイル、フルフリルカルバモイル、テトラヒドロフルフリルカルバモイル、フェノキシメチルカルバモイル、アリルカルバモイル、クロチルカルバモイル、プレニルカルバモイル、2, 3-ジメチル-2-ブテニルカルバモイル、ホモアリルカルバモイル、ホモクロチルカルバモイル、ホモプレニルカルバモイル）、好ましくは炭素数7～30のアリールカルバモイル基（例えばフェニルカルバモイル、p-トルイルカルバモイル、m-メトキシフェニルカルバモイル、4, 5-ジクロロフェニルカルバモイル、p-シアノフェニルカルバモイル、p-アセチルアミノフェニルカルバモイル、p-メトキシカルボニルフェニルカルバモイル、m-トリフルオロメチルフェニルカルバモイル、o-フルオロフェニルカルバモイル、1-ナフチルカルバモイル）、好ましくは炭素数4～30のヘテリルカルバモイル基（例えば2-ピリジルカルバモイル、3-ピリジルカルバモイル、4-ピリジルカルバモイル、2-チアゾリルカルバモイル、2-ベンズイミダゾリルカルバモイル、2-(4-メチルフェニル) 1, 3, 4

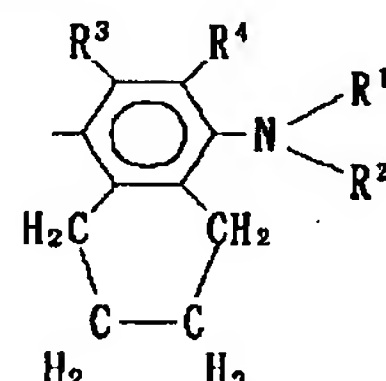
ーチアジアゾリルカルバモイル)]、スルファモイル基 (好ましくは炭素数0~30、例えばメチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル)、アミノカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数1~30、例えばメチルアミノカルボニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基 (好ましくは炭素数2~30、例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ)、ヒドロキシ基、アミノ基 (好ましくは炭素数0~30、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ)、アリール基 (好ましくは炭素数6~30、例えばフェニル、m-アセチルフェニル、p-メトキシフェニル)、ヘテロ環基 (好ましくは炭素数3~30、例えば2-ピリジル、2-フリル、2-テトラヒドロフリル) 2-ピラゾリル、ニトロ基、アリールオキシ基 (好ましくは炭素数6~30、例えばフェノキシ、p-メトキシフェノキシ、o-クロロフェノキシ)、スルファモイルアミノ基 (好ましくは炭素数0~30、例えばメチルスルファモイルアミノ、ジメチルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基 (好ましくは炭素数1~30、例えばメチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基 (好ましくは炭素数6~30、例えばフェニルチオ、p-メトキシフェニルチオ、o-クロロフェニルチオ)、スルホニル基 (好ましくは炭素数1~30、例えばメタンスルホニル、p-トルエンスルホニル)、アシル基 (好ましくは炭素数1~30、例えばホルミル、アセチル、ベンゾイル、p-トルイル)、ヘテロ環オキシ基 (好ましくは炭素数3~30)、アゾ基 (好ましくは炭素数3~30、例えばp-ニトロフェニルアゾ)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数1~30、例えばアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、カルバモイルオキシ基 (好ましくは炭素数1~30、例えばメチルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基 (好ましくは炭素数3~30、例えばトリメチルシロキシ)、アリールオキシカルボニル基 (好ましくは炭素数7~30、例えばフェノキシカルボニル)、イミド基 (好ましくは炭素数4~30、例えばフタルイミド)、ヘテロ環チオ基 (好ましくは炭素数3~30)、スルフィニル基 (好ましくは炭素数1~30、例えばジエチルアミノスルフィニル)、ホスホリル基 (好ましくは炭素数0~30、例えばジアミノホスホリル)、

【0020】R³、R⁵ およびR⁶ の中で好ましいものは、水素原子又はハロゲン原子である。その中でも水素原子が最も好ましい。R³ の中で好ましいものは、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、シアノ基、ハロゲン原子 (フッ素、塩素、臭素)、炭素数1~20のスルホニルアミノ基、である。その中でも、R³ は水素原子が最も好ましい。

【0021】R³ とR⁴ および/又は、R⁵ とR⁶ が結合した構造としては、下記式 (V) の構造が例として挙げられる。

【0022】

【化8】

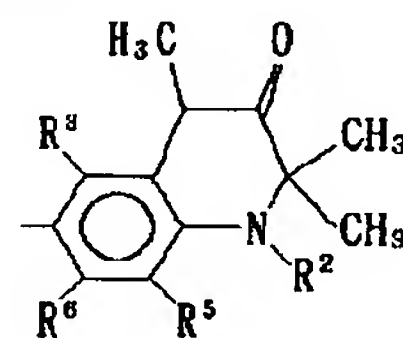


(V)

10 【0023】R⁴ とR¹ および/又は、R² とR⁵ が結合した構造としては、下記式 (VI)(VII)、(VIII)の構造が例として挙げられる。

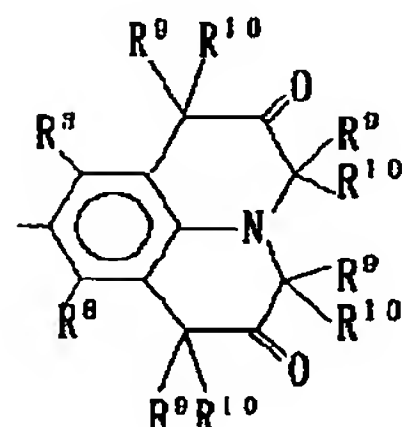
【0024】

【化9】



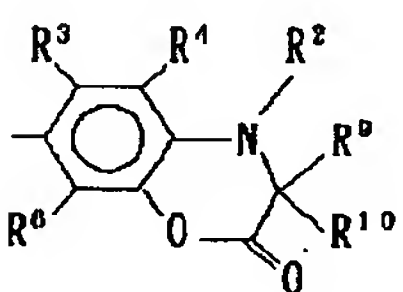
(VI)

20



(VII)

30



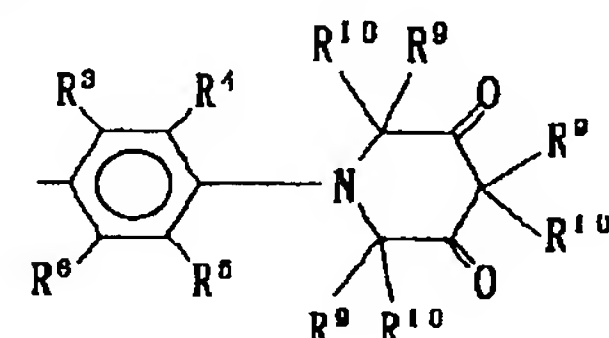
(VIII)

40

【0025】R¹ とR² が結合した構造としては、下記式 (IX) で表わされる構造が例として挙げられる。

【0026】

【化10】



(IX)

【0027】式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX) 式中、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁹、R¹⁰は、式 (I)、(II) で定義したものと同義である。

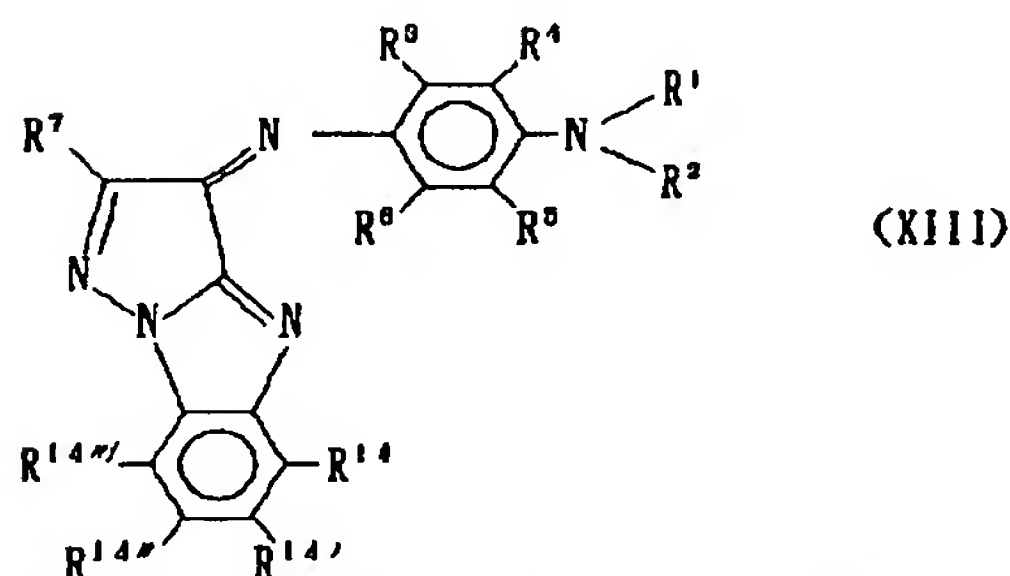
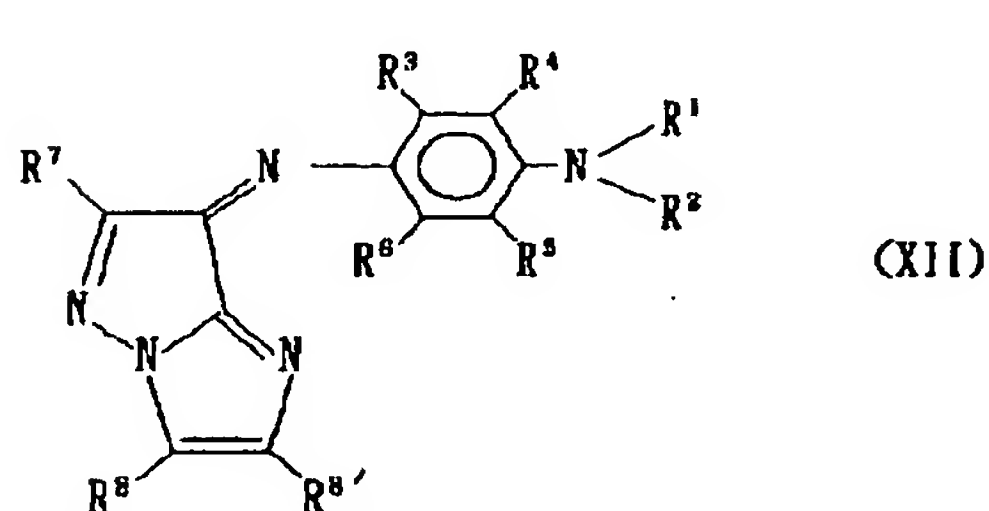
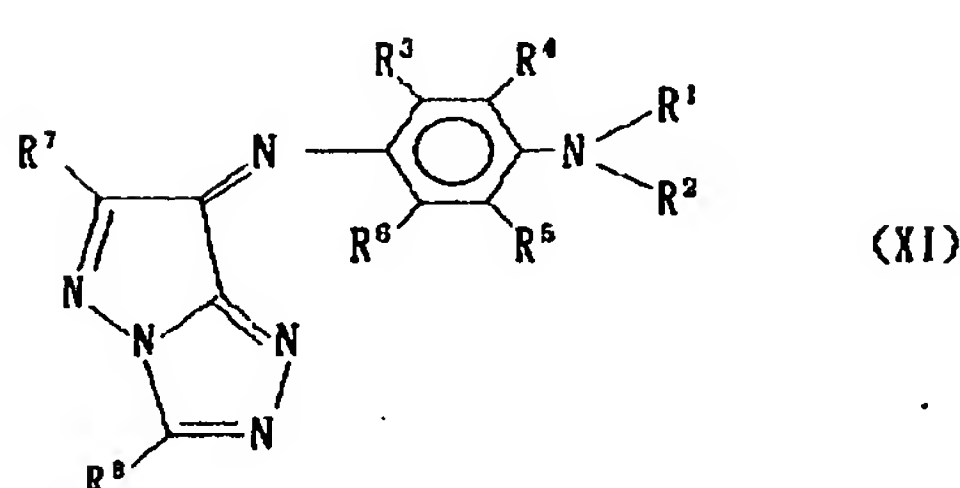
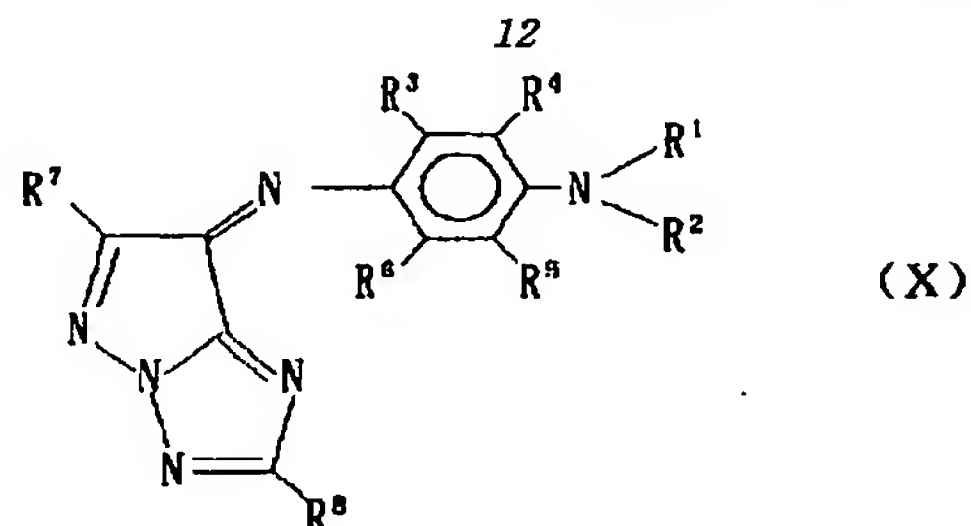
50

【0028】式(I)中R⁷は、電子吸引性の置換基、置換又は無置換のアリール基、水素結合性の置換基が好ましい。電子吸引性の置換基としては、スルホニル基(炭素数1~30)、スルフィニル基(炭素数1~30)、スルホニルオキシ基(炭素数1~30)、スルファモイル基(炭素数0~30)、ホスホリル基(炭素数3~30)、カルバモイル基(炭素数1~30)、アシル基(炭素数1~30)、アシルオキシ基(炭素数2~30)、オキシカルボニル基(炭素数2~30)、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン化アルコキシ基(炭素数1~30)、ハロゲン化アリールオキシ基(炭素数6~30)、ヘテロ環基(炭素数1~30)が好ましい。置換又は無置換のアリール基としては、炭素数6~30のものが好ましい。例えば、o-クロロフェニル、m-クロロフェニル、o-, p-ジクロロフェニル、p-メトキシフェニル、フェニルなどが挙げられる。水素結合性の置換基とは、一般式(I)で表わされるピラゾロアゾール核の窒素原子と水素結合する活性な水素原子を有している置換基である。この置換基の例としては、スルホニルアミノ基、カルボニルアミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、そして、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、カルボニルアミノ基を置換基として有する置換基が挙げられる。この置換基の具体例として、スルホニルアミノ基(炭素数1~30、例えば、メタンスルホニルアミノ、エタンスルホニルアミノ、トルエンスルホニルアミノ)、カルボニルアミノ基(炭素数1~30、例えばアセチルアミノ、ピバロイルアミノ、メトキシカルボニルアミノ、ジメチルアミノカルボニルアミノ)、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、カルボニルアミノ基を置換基として有する置換基(炭素数1~30、例えばo-アセチルアミノフェニル、o-カルバモイルフェニル、o-スルファモイルフェニル、o-メタンスルホニルアミノフェニル)スルファモイル基(炭素数1~30、例えばメチルスルファモイル、エチルスルファモイル、n-ブチルスルファモイル)、カルバモイル基(炭素数1~30、例えばメチルカルバモイル、エチルカルバモイル、フェニルカルバモイル)が挙げられる。

【0029】一般式(I)で表わされる色素の好ましい構造は、一般式(X)、(XI)、(XII)、(XIII)で表わされる構造である。

【0030】

【化11】



【0031】式(X)、(XI)、(XII)、(XIII)中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁸は式(I)で定義したものと同一定義である。その具体例も同じものを挙げることができる。R⁸'は、R⁸と同じものを表わす。その具体例も同じものを挙げることができる。R¹⁴、R¹⁴'、R¹⁴''、R¹⁴'''は、水素原子又は、非金属の置換基を表わす。その具体例は、式(I)のR³、R⁴、R⁵、R⁶で述べたものを挙げるができる。式(X)、(XI)、(XII)中、R⁷、R⁸、R⁸'の少くとも1つは、電子吸引性の置換基、置換されてもよい

(8)

特開平5-255604

13

14

アリール基、又は水素結合性の置換基であるものが好ましい。上記置換基の具体例は、式(I)のR⁷の好ましい例のところで述べたものを挙げることができる。式(XIII)中、R¹⁴、R^{14'}、R^{14''}、R^{14'''}は、すべて水素原子のものが好ましい。

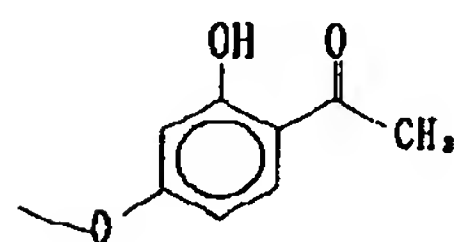
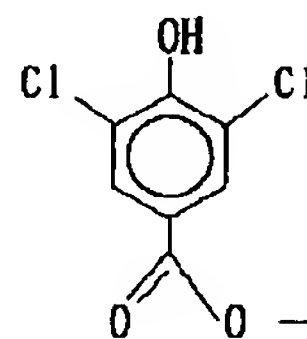
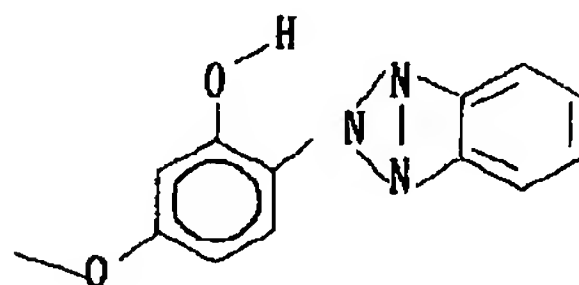
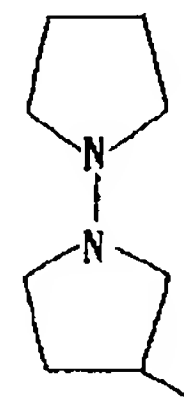
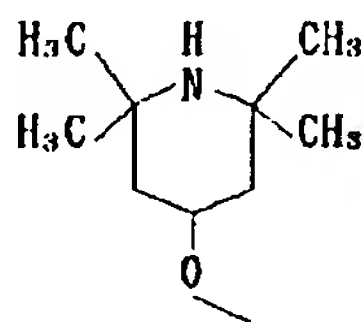
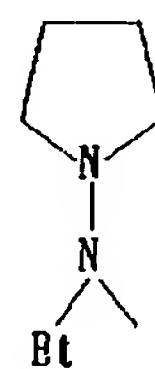
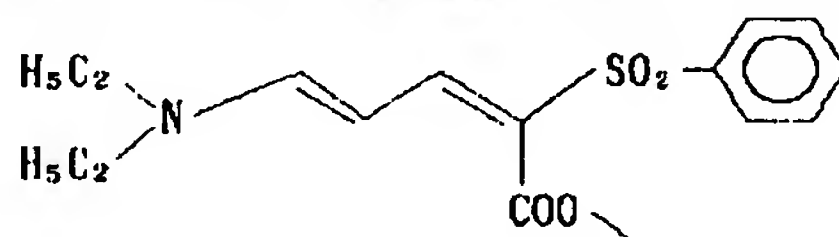
【0032】式(X)、(XI)、(XII)、(XIII)の中で、好ましいものは、式(X)と(XI)で表わされる構造のものである。

【0033】本発明の色素は、色素分子内に褪色を抑制する効果を持った原子団を有していてもよい。画像の堅*10

*牢性が高いことが求められる場合には特に好ましい。褪色を抑制する効果を持った原子団は、色素のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹のどの部位に結合していてもよい。褪色を抑制する効果を持った原子団としては、特開平3-205189号明細書に記載のものすべてが使用可能である。褪色を抑制する効果を持った原子団の具体例を以下に挙げるが、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0034】

【化12】



【0035】

【化13】

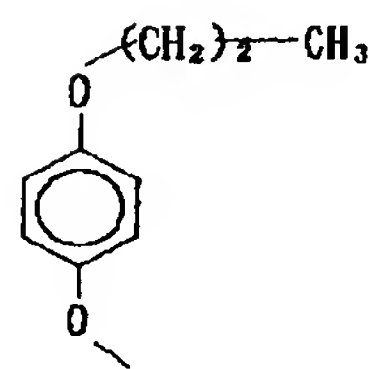
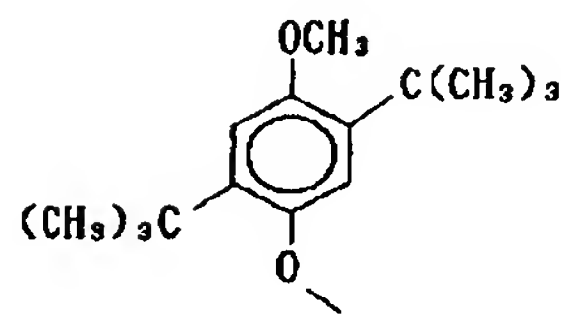
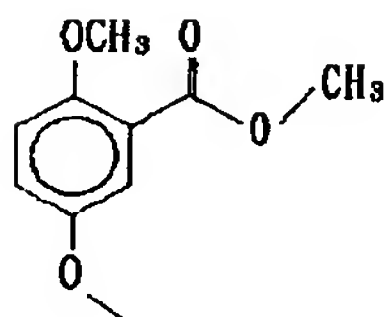
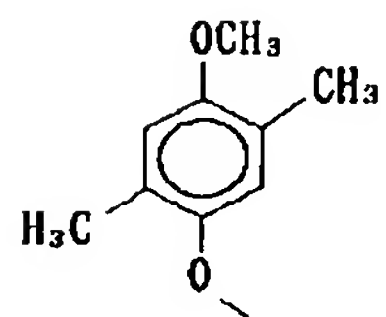
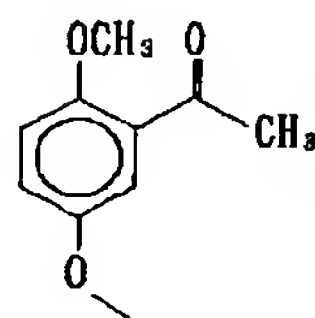
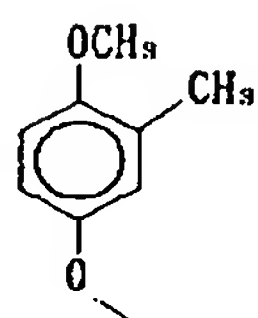
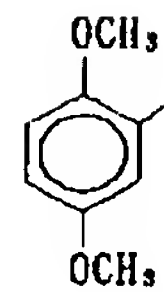
(9)

特開平5-255604

15



16



【0036】
【化14】

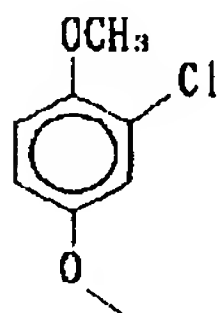
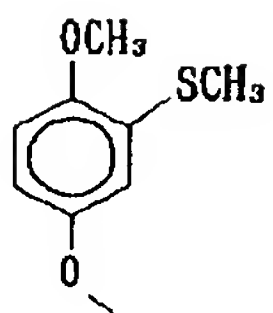
特開平5-255604

(10)

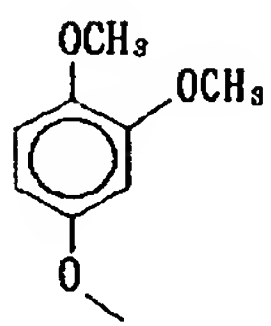
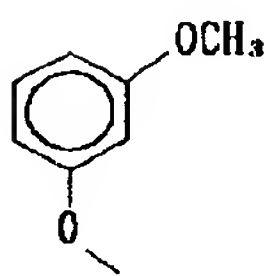
18

【0037】
【化15】

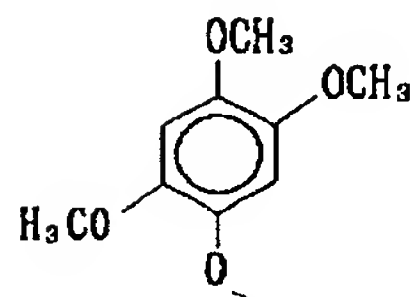
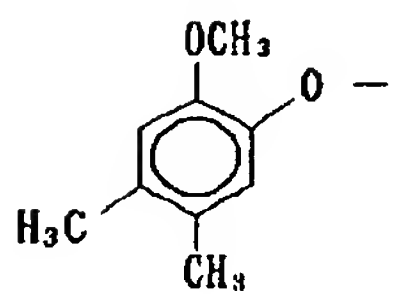
17



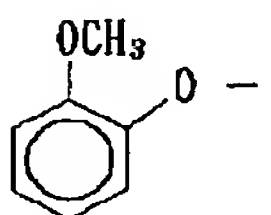
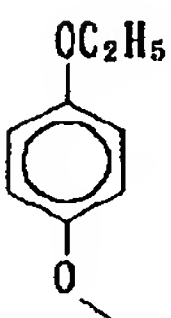
19



20

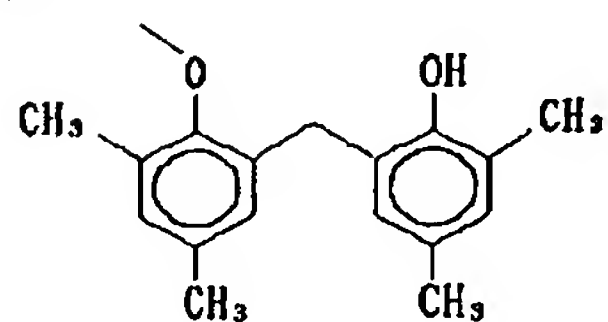


30

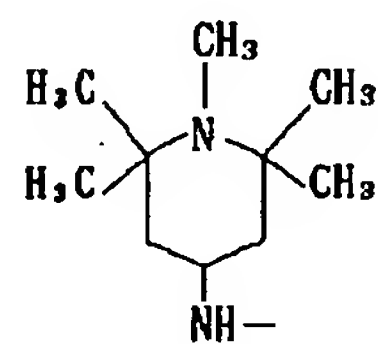
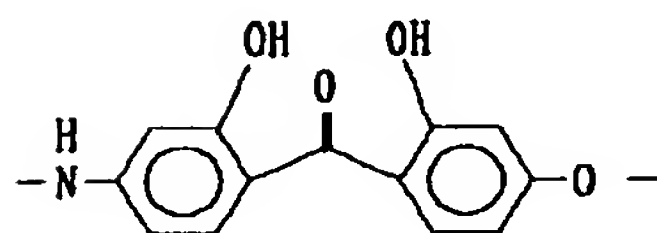
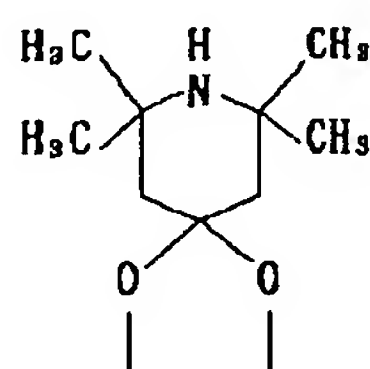
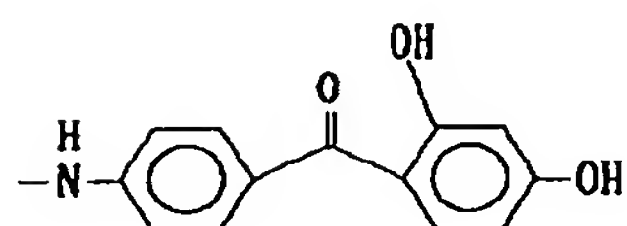
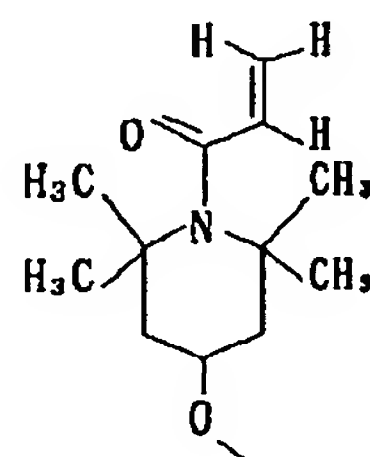
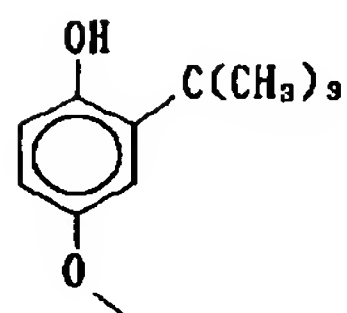
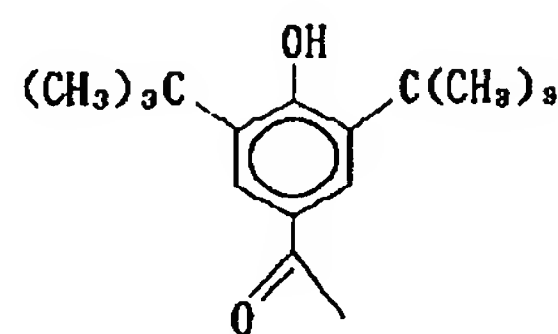


(11)

19



20



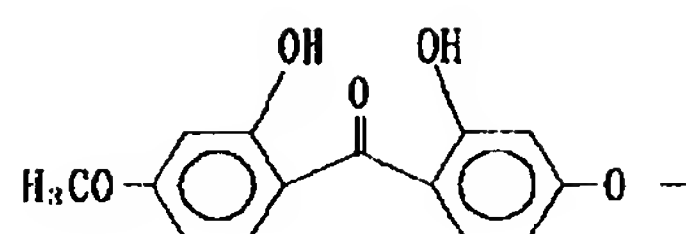
【0038】

【化16】

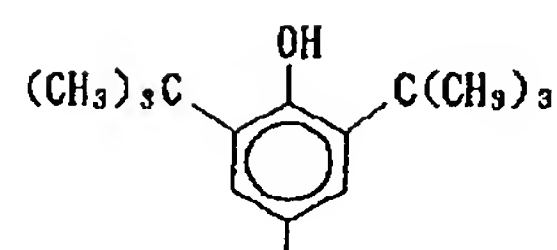
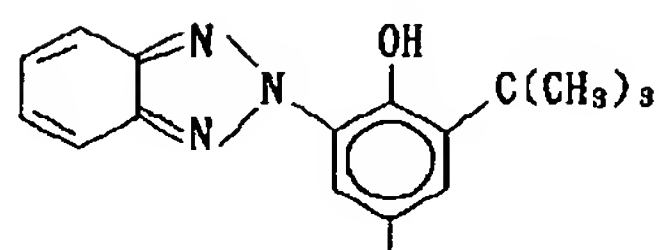
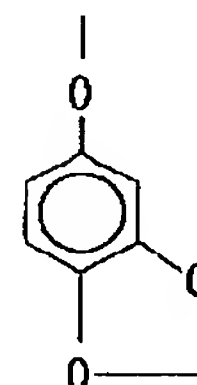
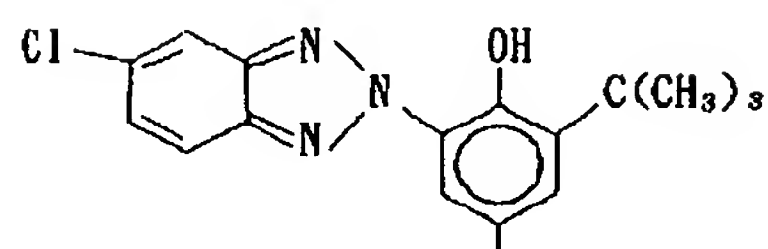
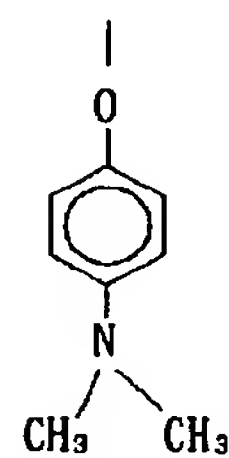
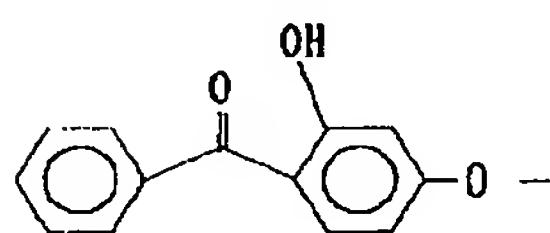
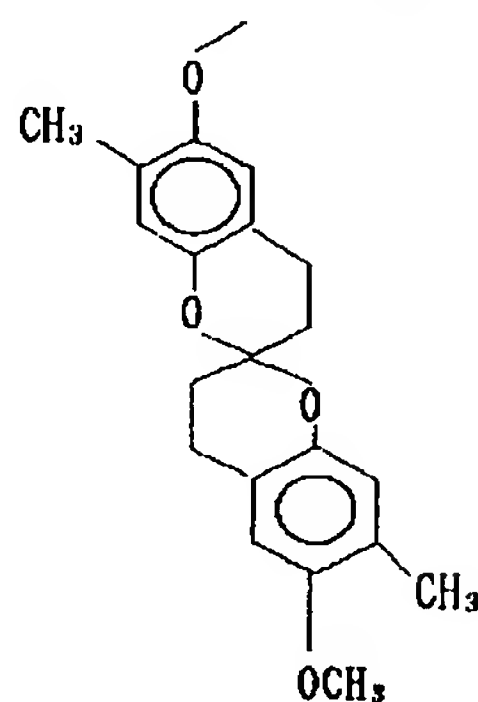
(12)

特開平5-255604

21



22



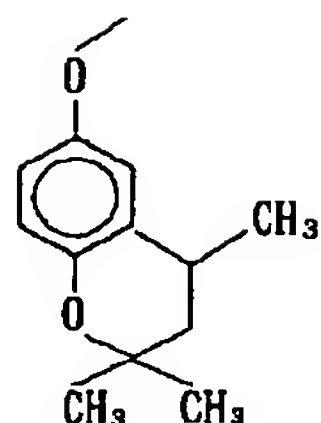
【0039】

【化17】

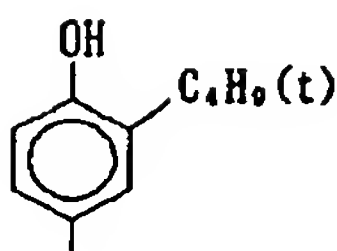
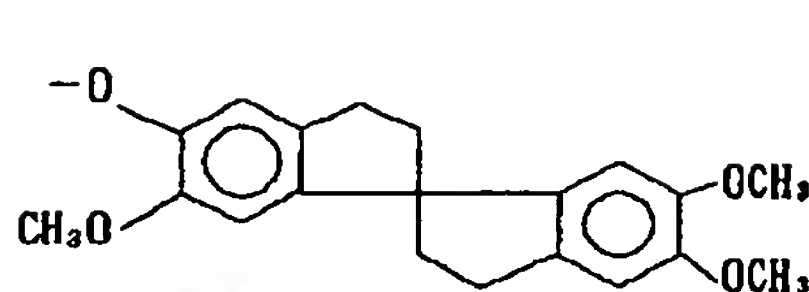
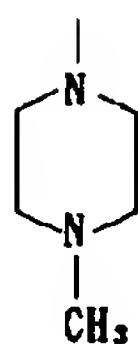
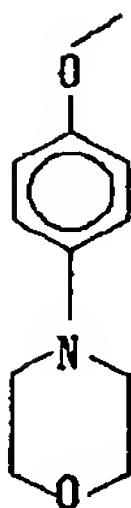
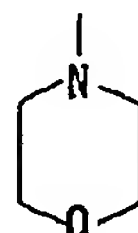
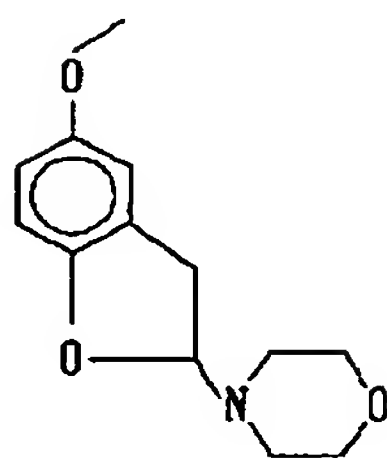
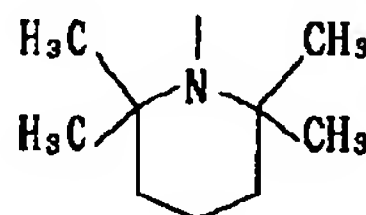
(13)

特開平5-255604

23



24



【0040】本発明の色素は、熱転写用途に用いるときは、色素の分子量が700以下になるように置換基が選択されることが好ましい。より好ましくは、分子量が600以下になるように選択される。又、置換基として、カルボン酸基（その塩も含む）、スルホン酸基（その塩も含む）を有しないものが好ましい。

【0041】本発明の色素が、水溶液や、ゼラチンなどの親水性媒体中で用いられるときは、置換基として、水溶性の置換基特に、カルボン酸基（その塩も含む）、スルホン酸基（その塩も含む）、水酸基、アミノ基（アミノ基、第4アンモニウム塩残基も含む）を有していることが好ましい。

【0042】本発明の色素が有機溶媒に溶解されて用い

られるときは、置換基として油溶性の置換基を有するものが好ましい。油溶性の置換基としては、炭素数の多い置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基が挙げられる。このとき置換基の炭素数は、6以上更には10以上であることが好ましい。

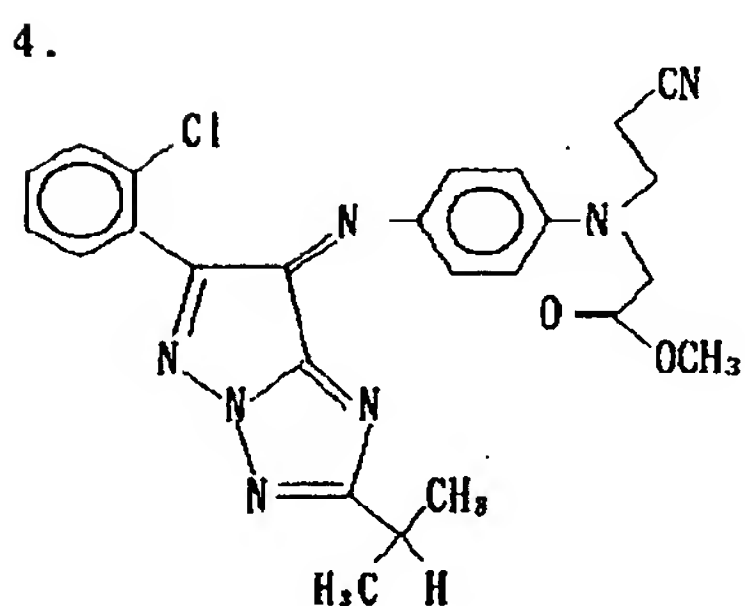
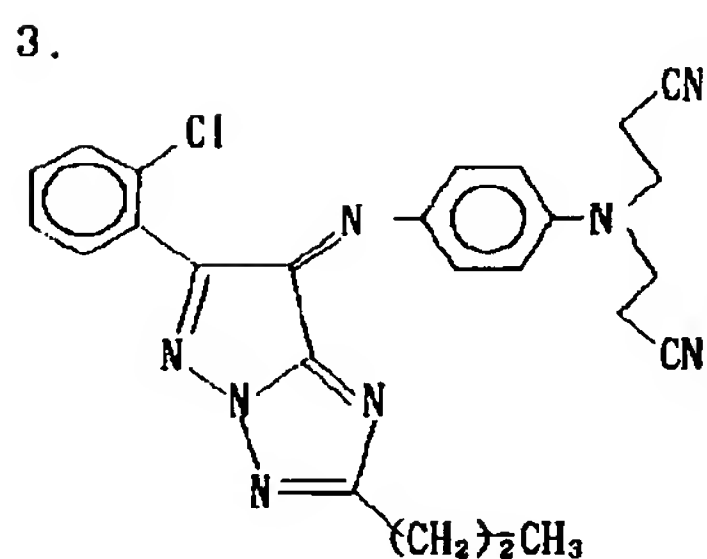
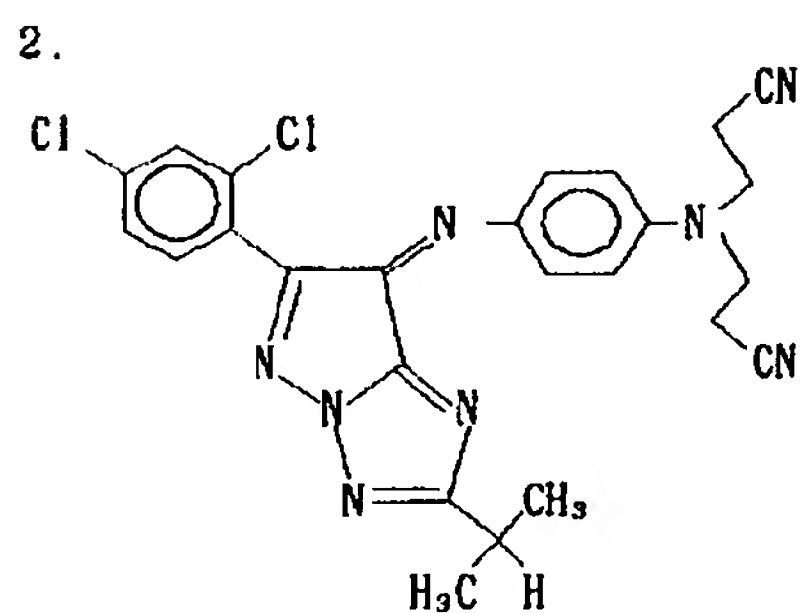
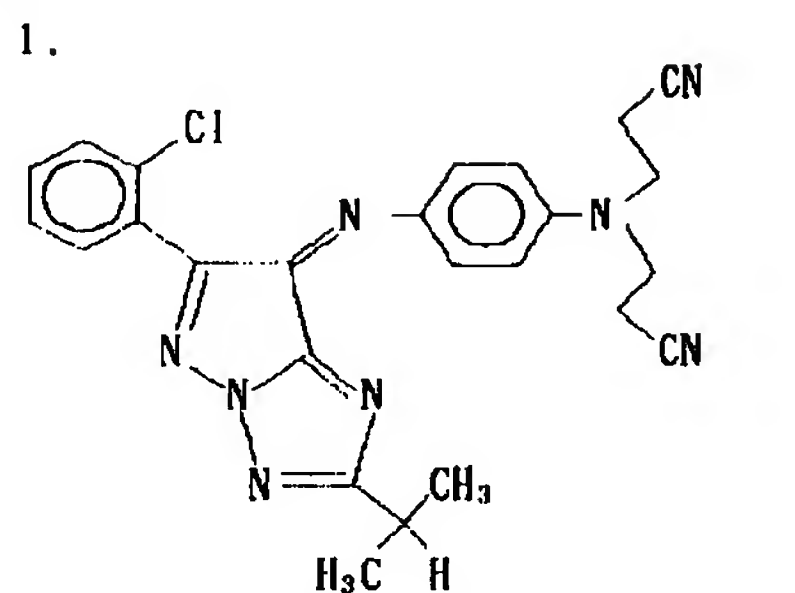
【0043】本色素は、赤～紫色の色相を呈する。そのため画像形成用色素として用いられるときは、置換基を選択してマゼンタ色の色素として利用されることが好ましい。

【0044】以下に本発明の色素の具体例を示し、本発明を更に具体的に説明する。本発明は、これらの具体例に限定されるものではない。

【0045】

【化18】

25

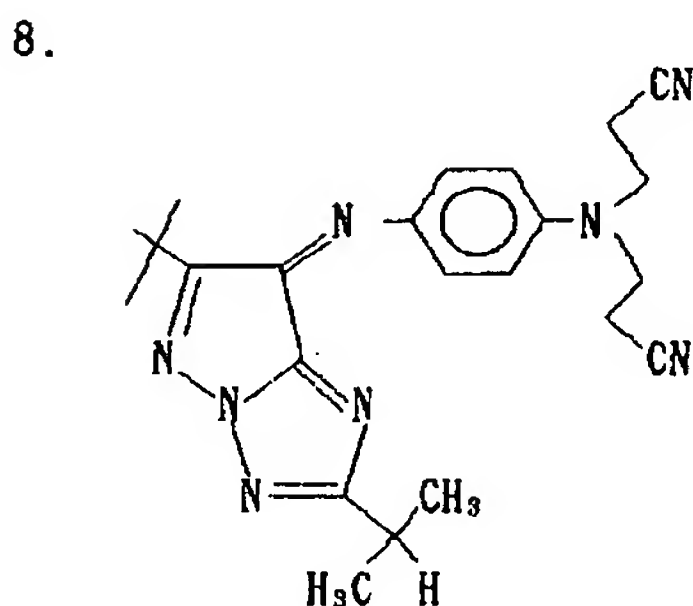
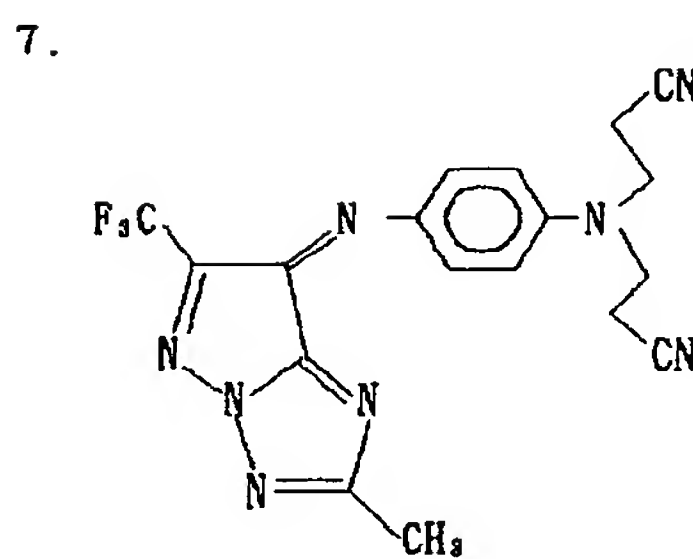
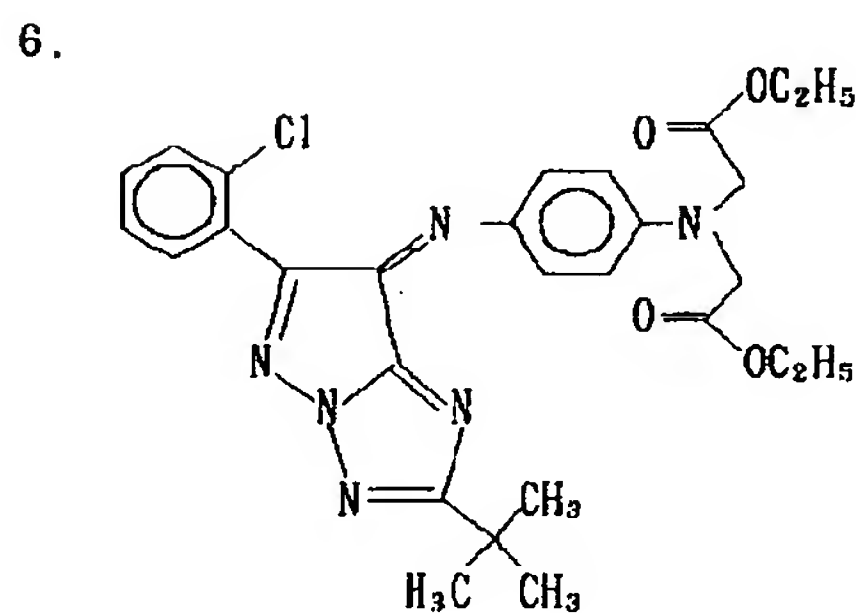
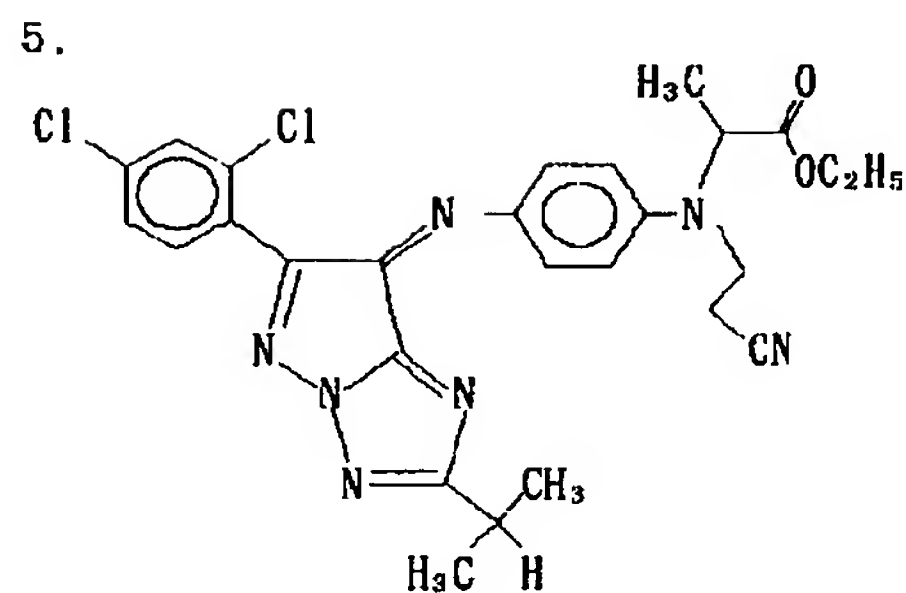


【0046】

(14)

特開平5-255604

26



【化19】

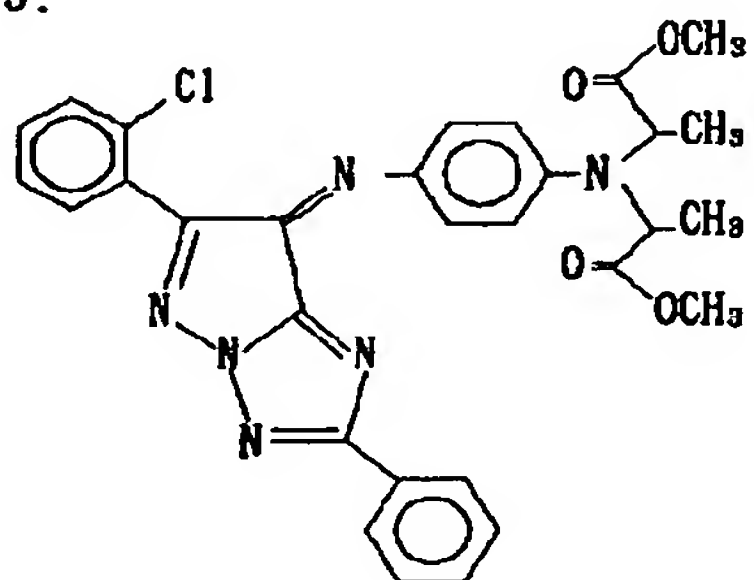
(15)

特開平5-255604

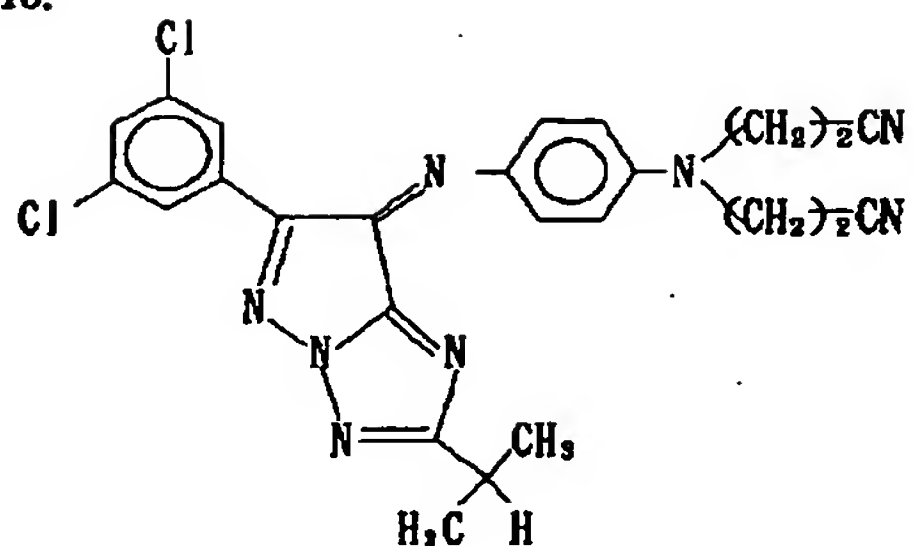
27

28

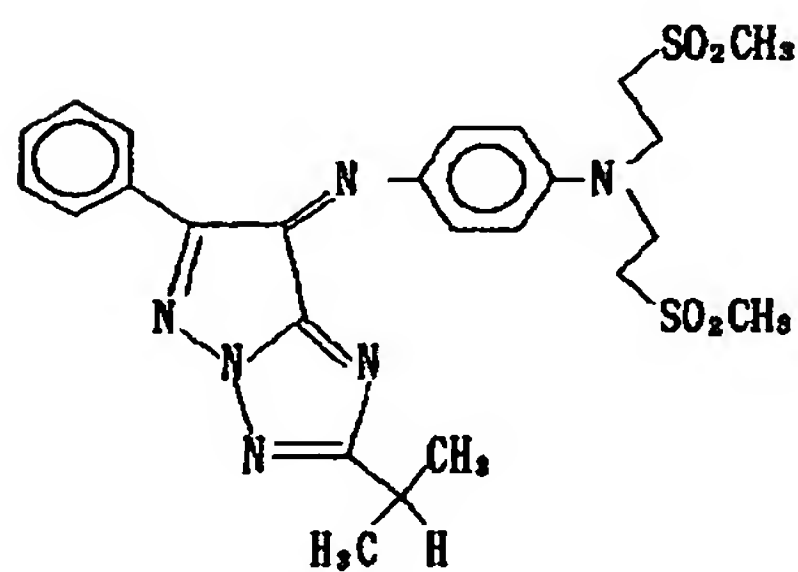
9.



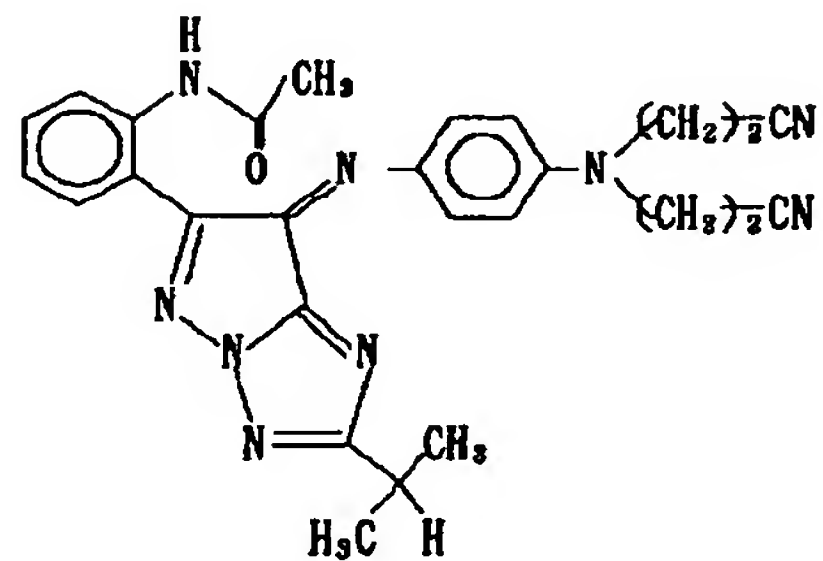
13.



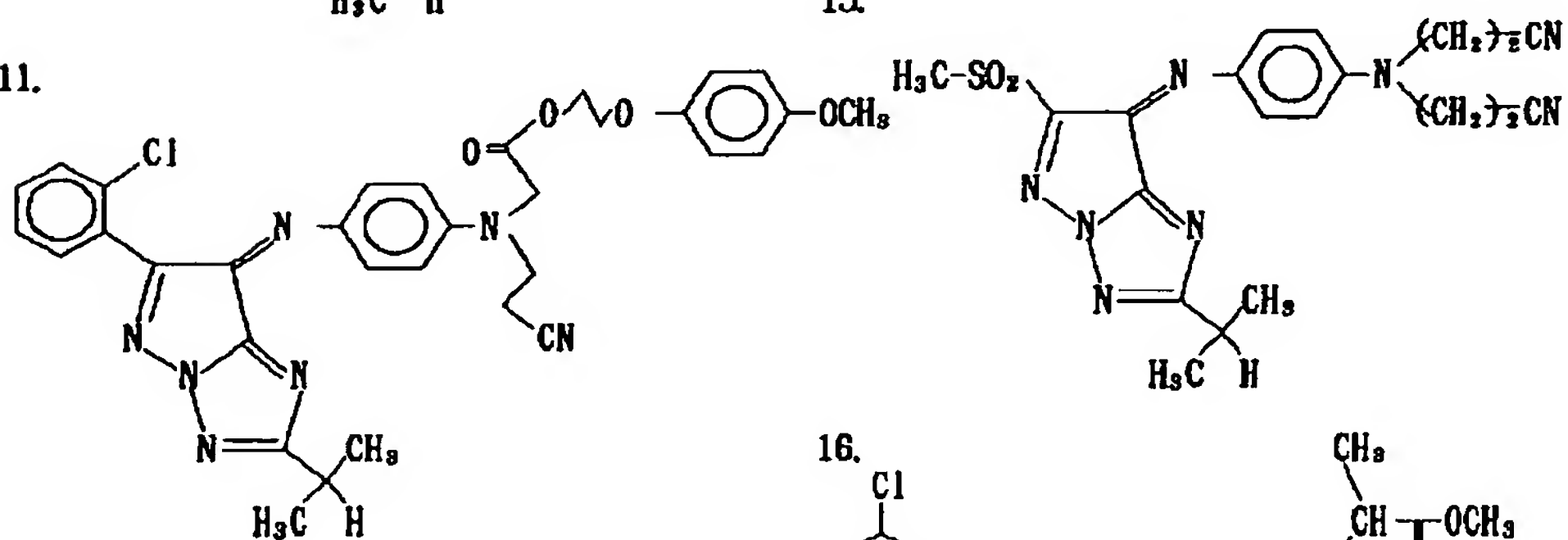
10.



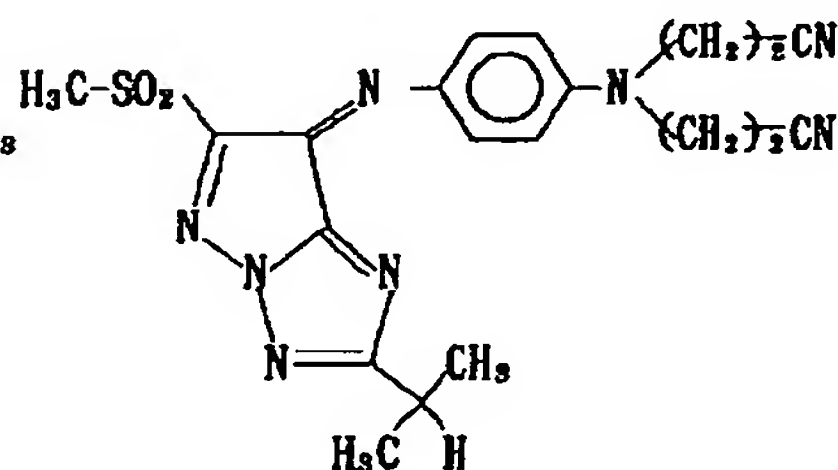
14.



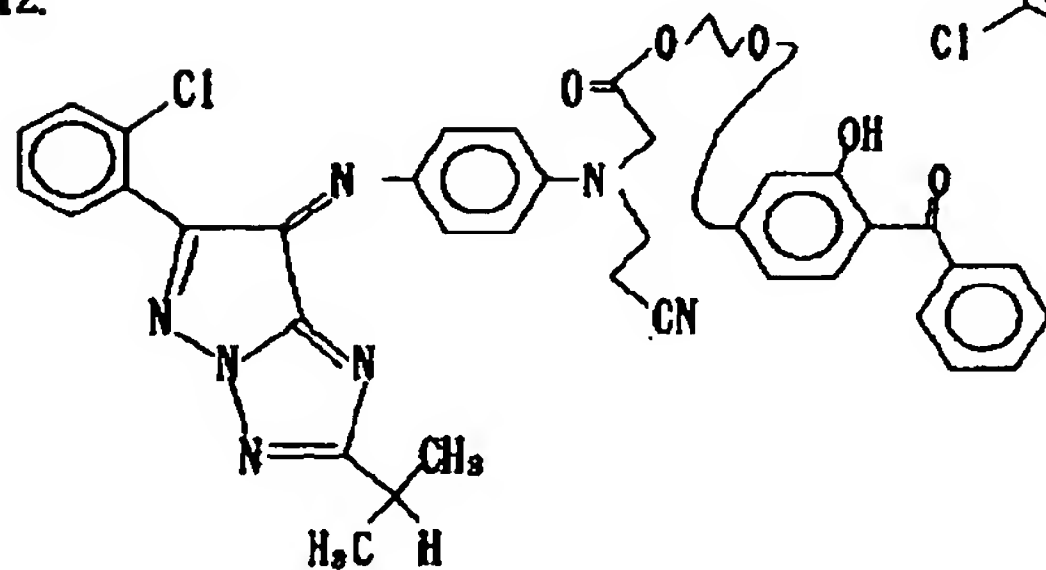
11.



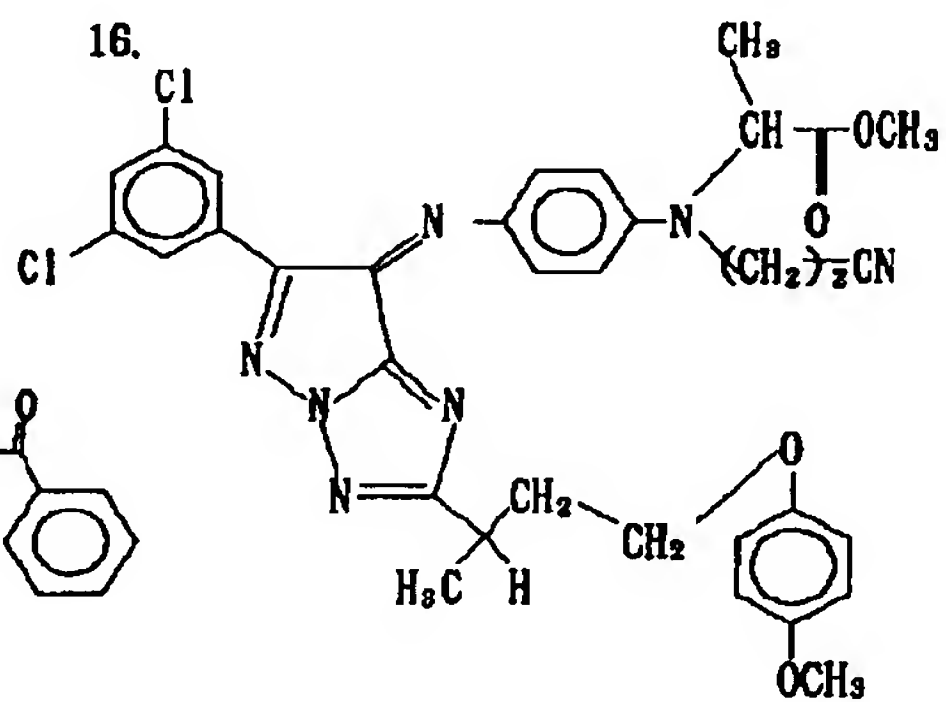
15.



12.



16.



[0047]

[化20]

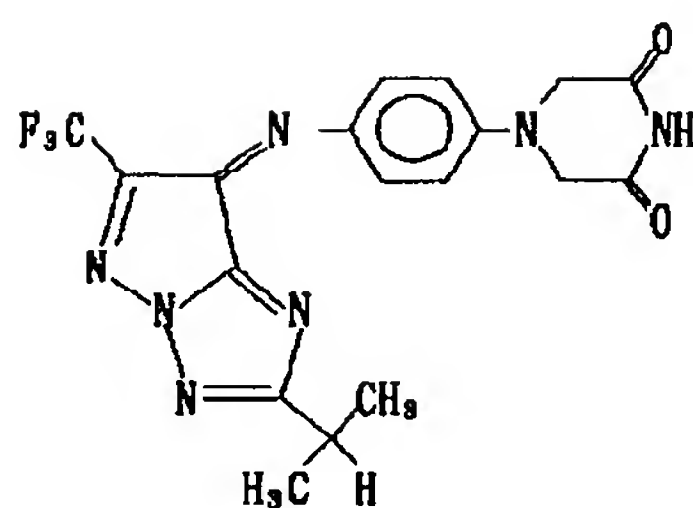
(16)

特開平5-255604

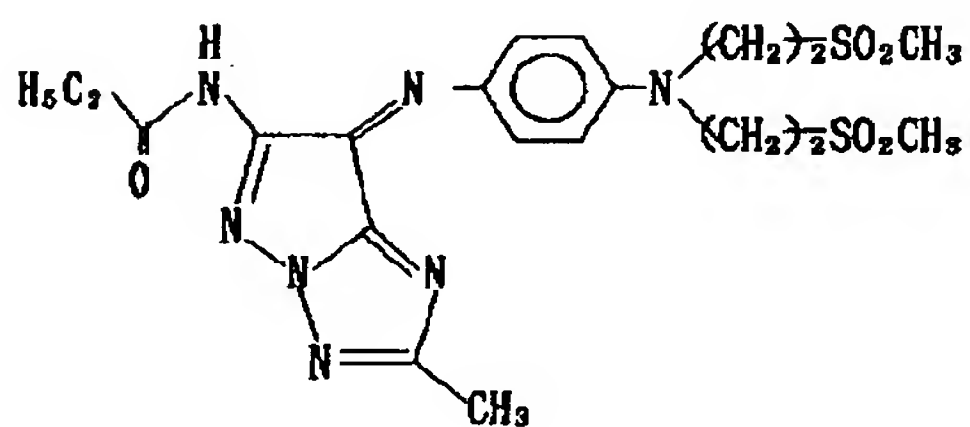
29

30

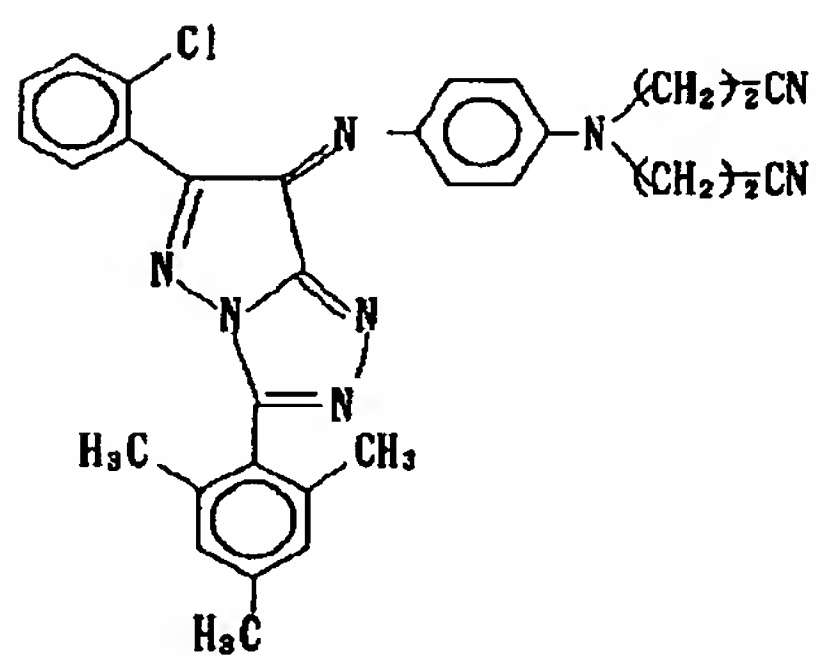
17.



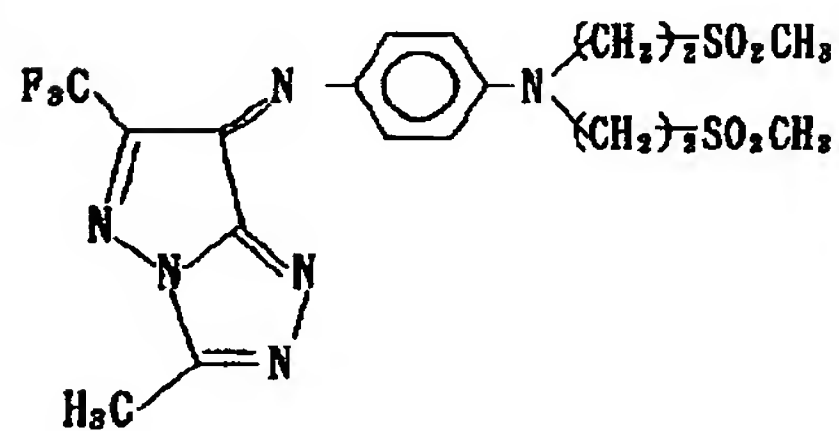
18.



19.

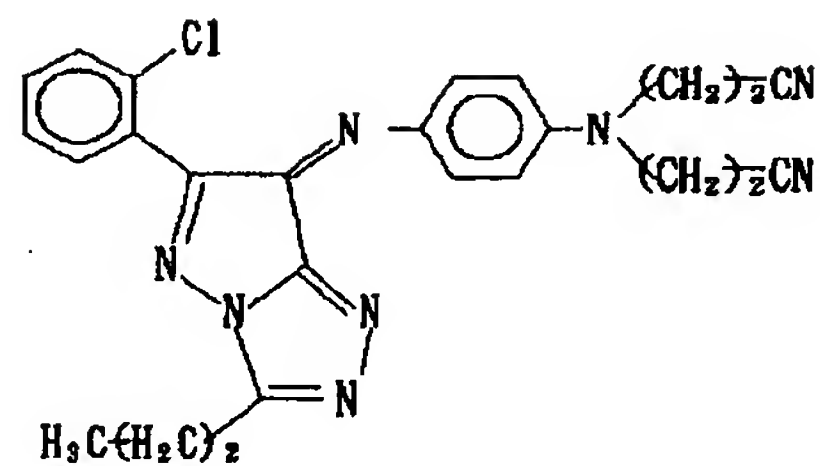


20.

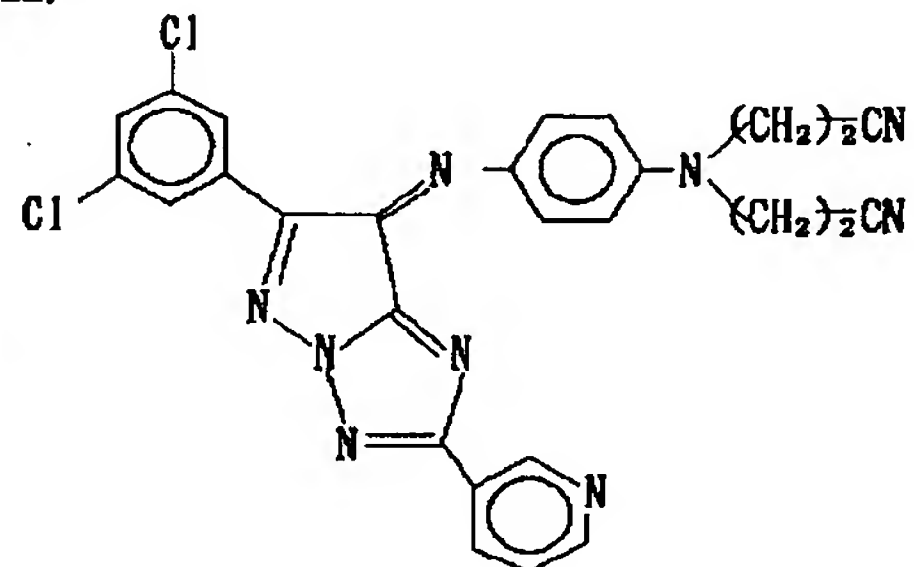


【0048】

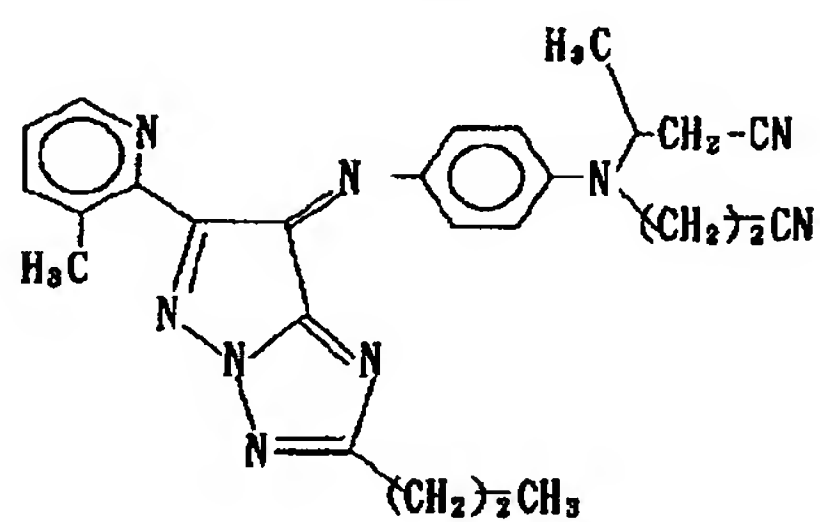
21.



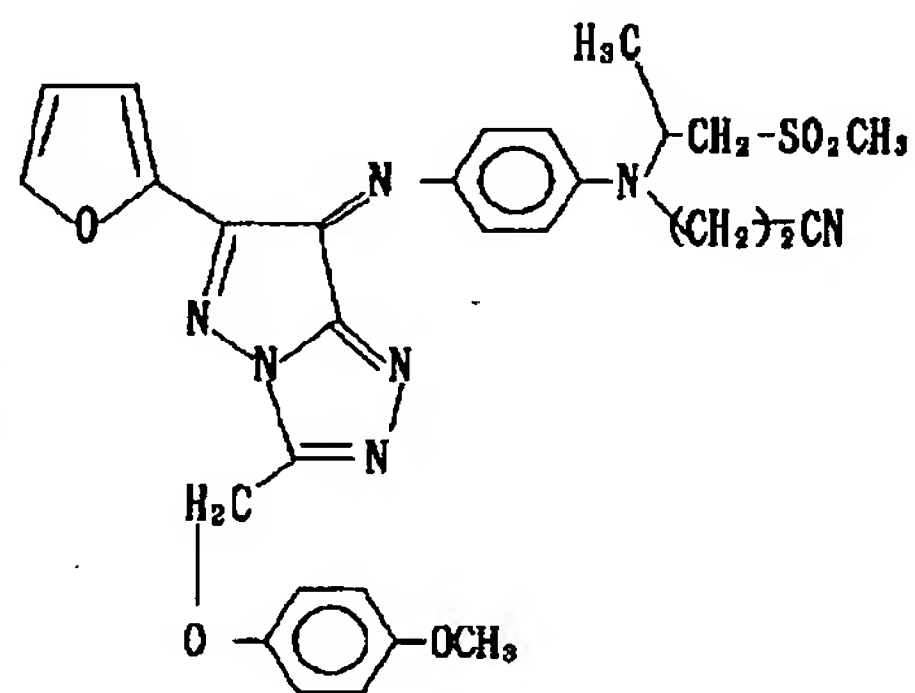
22.



23.



24.



【化21】

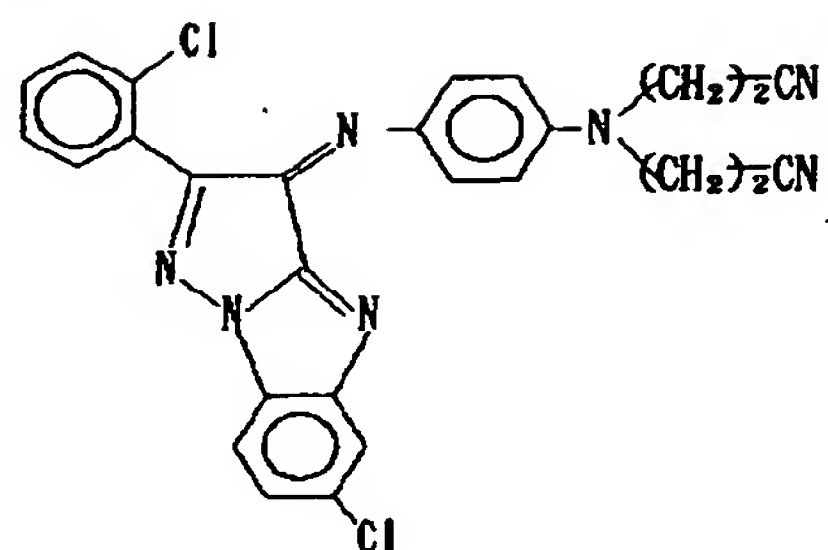
(17)

特開平5-255604

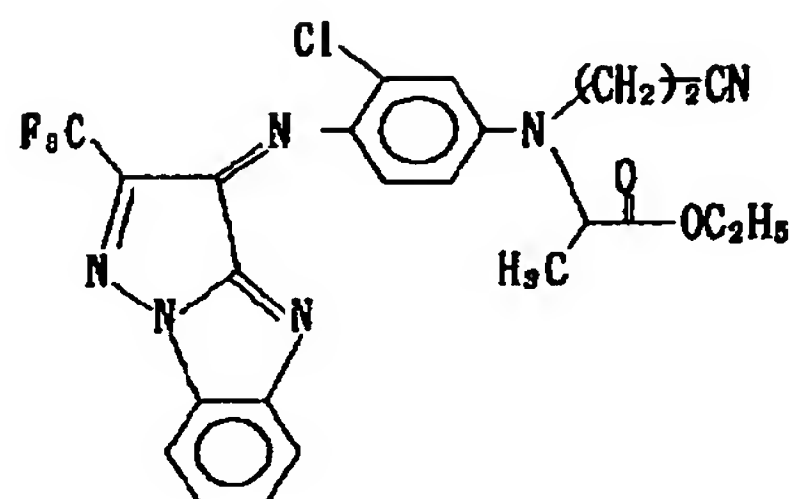
31

32

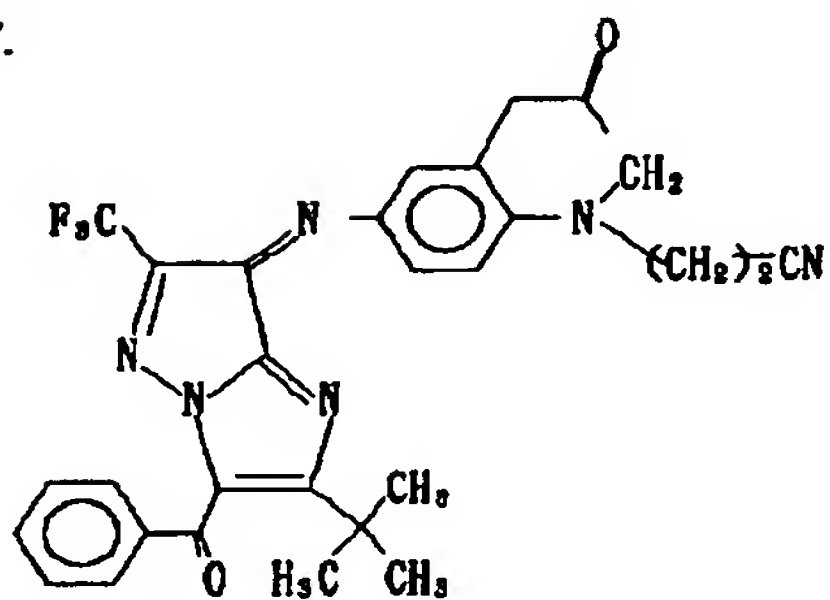
25.



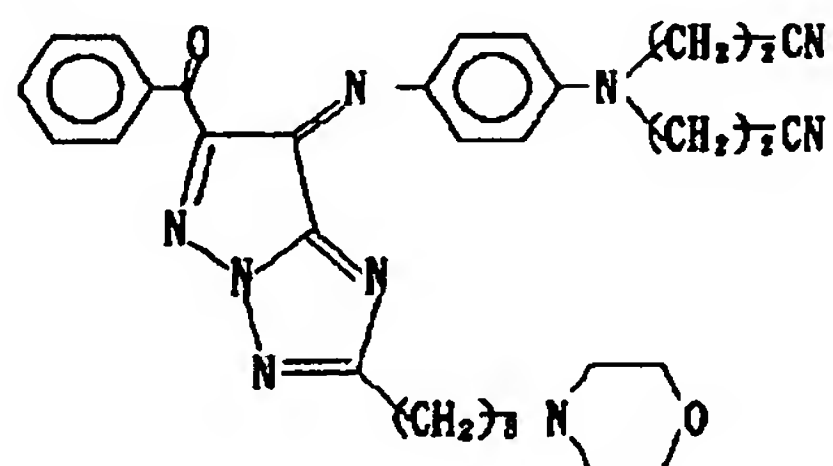
26.



27.

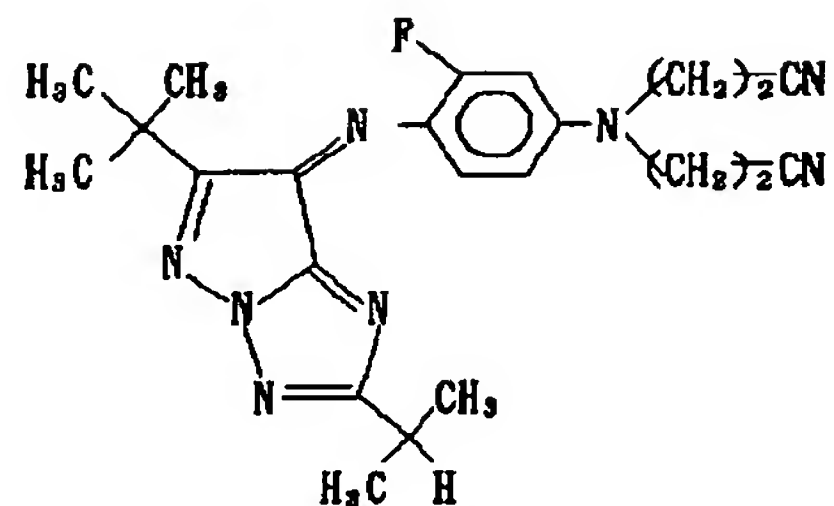


28.

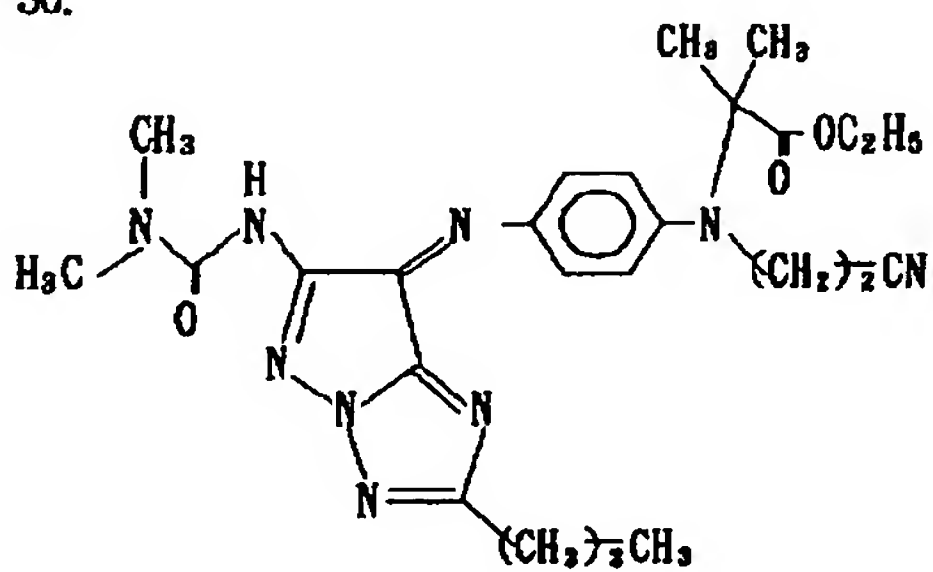


[0049]

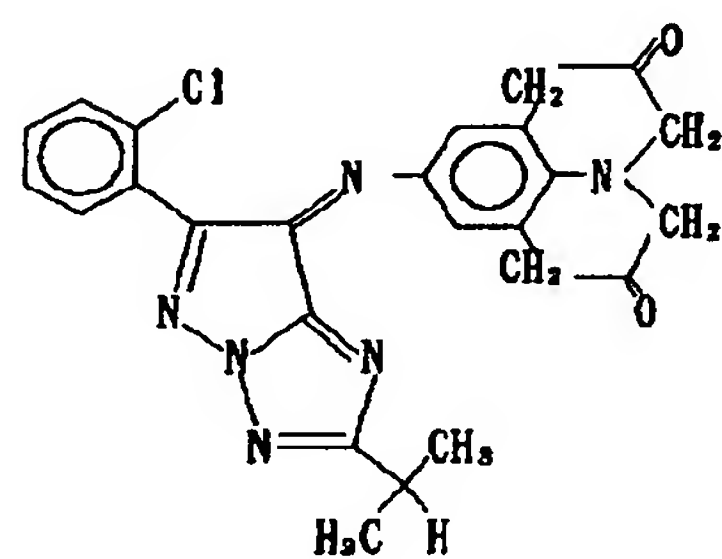
29.



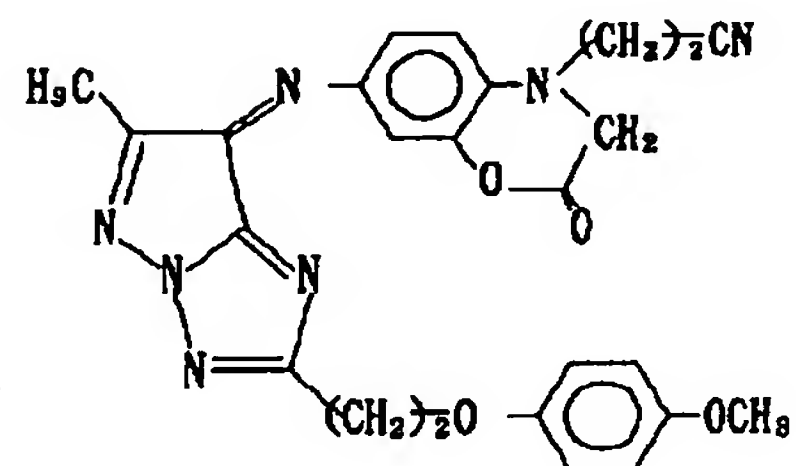
30.



31.



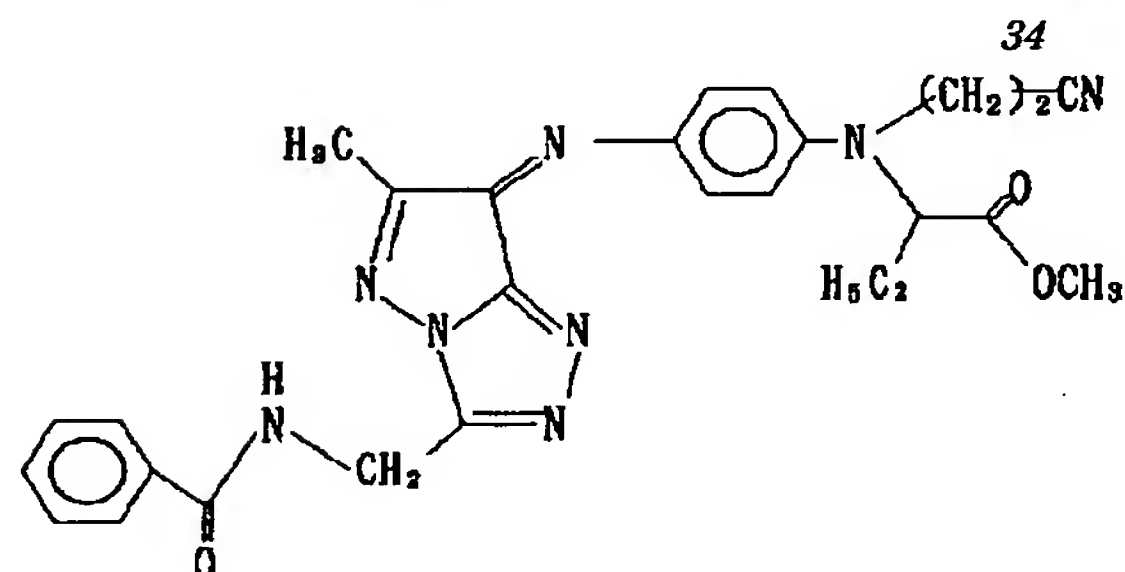
32.



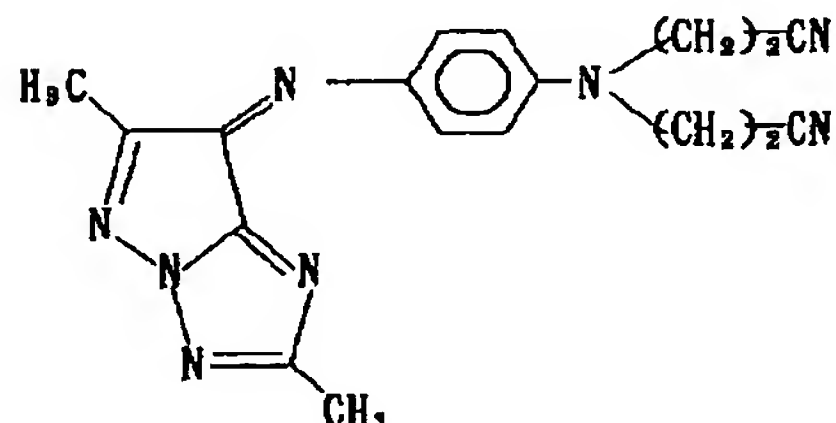
[化22]

(18)

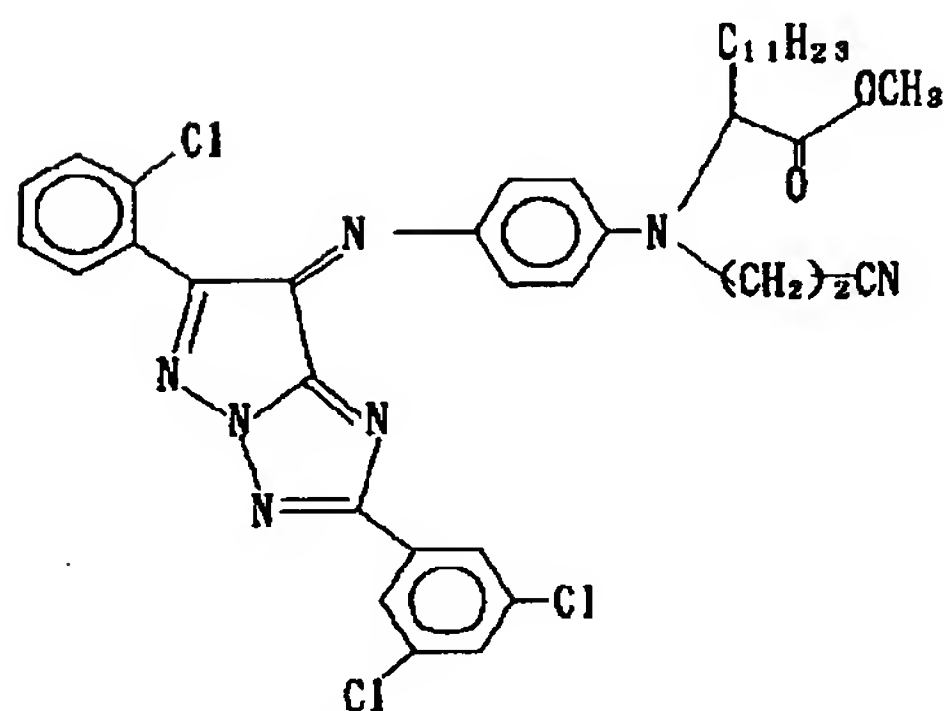
33.



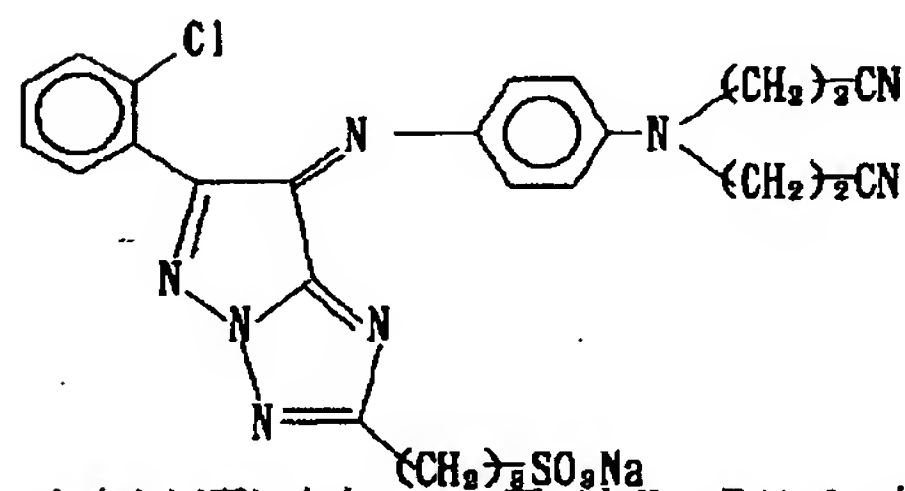
34.



35.



36.



【0050】本発明の色素は、シアン色素と同所に存在すると、その光堅牢性が著しく向上する。シアン色素と共存させてもよい使用法の場合には、共存させた方が好ましい。

【0051】本発明の熱移行性色素は、支持体上の色素供与層に含有させられ、熱転写色素供与材料とされ、熱転写方式の画像形成に用いられる。次に本発明の熱移行性色素を熱転写方式の画像形成に用いた場合について、以下に詳しく述べる。通常フルカラーの画像を構成するためには、イエロー、マゼンタ、シアン3色の色素が必

要である。そこで、本発明の化合物をマゼンタ色素として用い、他の2色を公知の色素から選択して、フルカラーの画像形成を行うことができる。同一の色について、本発明の色素と従来公知の色素とを混合して使用してもよい。また本発明の色素の2種以上を同一の色として混合して使用してもよい。

【0052】本発明の熱移行性色素の使用法について述べる。熱転写色素供与材料はシート状または連続したロール状もしくはリボン状で使用できる。本発明のシアン色素やマゼンタ色素およびそれと組み合わせて用いられ

るイエローの各色素は、通常各々独立な領域を形成するように支持体上に配置される。例えば、イエロー色素領域、マゼンタ色素領域、シアン色素領域を面順次もしくは線順次に一つの支持体上に配置する。また、上記のイエロー色素、マゼンタ色素、シアン色素を各々別々に支持体上に設けた3種の熱転写色素供与材料を用意し、これらから順次一つの熱転写受像材料に色素の熱転写を行うこともできる。本発明の色素およびそれと組み合わせて用いられる色素は、各々バインダー樹脂と共に適当な溶剤に溶解または分散させて支持体上に塗布するか、あるいはグラビア法などの印刷法により支持体上に印刷することができる。これらの色素を含有する色素供与層の厚みは乾燥膜厚で通常約0.2~5 μm 、特に0.4~2 μm の範囲に設定するのが好ましい。色素の塗布量は0.03~1.0 g/m^2 が好ましい。その中でも、0.1~0.6 g/m^2 が更に好ましい。

【0053】上記の色素と共に用いるバインダー樹脂としては、このような目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使用することができ、通常耐熱性が高く、しかも加熱された場合に色素の移行を妨げないものが選択される。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂（例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリスチレン-2-アクリロニトリル）、ポリビニルピロリドンを始めとするビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂（例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン-ポリフェニレンオキサイド、セルロース系樹脂（例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテート水素フタレート、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート）、ポリビニルアルコール系樹脂（例えばポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラールなどの部分ケン化ポリビニルアルコール）、石油系樹脂、ロジン誘導体、クマロン-インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）などが用いられる。本発明においてこのようなバインダー樹脂は、例えば色素100重量部当たり約20~600重量部の割合で使用するのが好ましい。

【0054】本発明において、上記の色素およびバインダー樹脂を溶解または分散するためのインキ溶剤としては、従来公知のインキ溶剤がいずれも使用できる。熱転写色素供与材料の支持体としては従来公知のものがいずれも使用できる。例えばポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、グラシン紙、コンデンサー紙、セルロースエステル、弗素ポリマー、ホリエーテル、ポリアセタール、ポレオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリス

ルフォン、セロファン等が挙げられる。熱転写色素供与材料の支持体の厚みは、一般に2~30 μm である。

【0055】サーマルヘッドが色素供与材料に粘着するのを防止するためにスリッピング層を設けてもよい。このスリッピング層はポリマーバインダーを含有したあるいは含有しない潤滑物質、例えば界面活性剤、固体あるいは液体潤滑剤またはこれらの混合物から構成される。色素供与材料には背面より印字するときサーマルヘッドの熱によるスティッキングを防止し、滑りをよくする意味で、支持体の色素供与層を設けない側にスティッキング防止処理を施すのがよい。

【0056】色素供与材料には色素の支持体方向への拡散を防止するための親水性バリアー層を設けることもある。親水性の色素バリアー層は、意図する目的に有用な親水性物質を含んでいる。

【0057】色素供与材料には下塗り層を設けてもよい。

【0058】本発明においては、熱転写色素供与材料を熱転写受像材料と重ね合わせ、いずれかの面から、好ましくは熱転写色素供与材料の裏面から、例えばサーマルヘッド等の加熱手段により画像情報に応じた熱エネルギーを与えることにより、色素供与層の色素を熱転写受像材料に加熱エネルギーの大小に応じて転写することができ、優れた鮮鋭性、解像性の階調のあるカラー画像を得ることができる。また褪色防止剤も同様にして転写できる。加熱手段はサーマルヘッドに限らず、レーザー光（例えば半導体レーザー）、赤外線フラッシュ、熱ペンなどの公知のものが使用できる。この熱源にレーザーを用いる方法の場合は、熱転写色素供与材料に、レーザー光を強く吸収する材料を含有することが好ましい。熱転写色素供与材料にレーザー光を照射すると、この吸収性材料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、すぐ近くの色素にその熱を伝達し、色素が熱転写受像材料に転写する温度まで加熱される。この吸収性材料は色素の下部に層を成して存在し、及び／又は色素と混合される。本プロセスの更に詳しく説明は、英国特許2,083,726A号に記載されている。上記のレーザーとしては、数種のレーザーが使用可能であるが、小型、低コスト、安定性、信頼性、耐久性及び変調の容易さの点で半導体レーザーが好ましい。

【0059】本発明において、熱転写色素供与材料は熱転写受像材料と組合せることにより、熱印字方式の各種プリンターを用いた印字、ファクシミリ、あるいは磁気記録方式、光磁気記録方式、光記録方式等による画像のプリント作成、テレビジョン、CRT画面からのプリント作成等に利用できる。熱転写記録方法の詳細については、特開昭60-34895号の記載を参照できる。

【0060】本発明の熱転写色素供与材料と組合わせて用いられる熱転写受像材料は支持体上に色素供与材料から移行してくる色素を受容する受像層を設けたものであ

る。この受像層は、印字の際に熱転写色素供与材料から移行してくる熱移行性色素を受け入れ、熱移行性色素が染着する働きを有している熱移行性色素を受容しうる物質を単独で、またはその他のバインダー物質とともに含んでいる厚み0.5~50 μ m程度の被膜であることが好ましい。熱移行性色素を受容しうる物質の代表例であるポリマーとしては次のような物質が挙げられる。

【0061】(イ) エステル結合を有するもの
ポリエステル樹脂など。

(ロ) ウレタン結合を有するもの
ポリウレタン樹脂など。

(ハ) アミド結合を有するもの
ポリアミド樹脂など。

(ニ) 尿素結合を有するもの
尿素樹脂など。

(ホ) スルホン結合を有するもの
ポリスルホン樹脂など。

(ヘ) その他極性の高い結合を有するもの
ポリカプロラクトン樹脂、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂など。

上記のような合成樹脂に加えて、これらの混合物あるいは共重合体なども使用できる。

【0062】熱転写受像材料中、特に受像層中には、熱移行性色素を受容しうる物質として、または色素の拡散助剤として高沸点有機溶剤または熱溶剤を含有させることができる。熱転写受像材料の受像層は、熱移行性色素を受容しうる物質を水溶性バインダーに分散して担持する構成としてもよい。この場合に用いられる水溶性バインダーとしては公知の種々の水溶性ポリマーを使用するが、硬膜剤により架橋反応しうる基を有する水溶性のポリマーが好ましい。受像層は2層以上の層で構成してもよい。その場合、支持体に近い法の層にはガラス転移点の低い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤や熱溶剤を用いて色素に対する染着性を高めた構成にし、最外層にはガラス転移点のより高い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤や熱溶剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで表面のベタツキ、他の物質との接着、転写後の他の物質への再転写、熱転写色素供与材料とのブロッキング等の故障を防止する構成にすることが望ましい。受像層の厚さは全体で0.5~50 μ m、特に3~30 μ mの範囲が好ましい。2層構成の場合最外層は0.1~2 μ m、特に0.2~1 μ mの範囲にするのが好ましい。受像層は、所望により、色素固定剤を含有してもよい。色素固定剤としては、特開平3-83685号に記載されている媒染剤や特開平1-188391号に記載のものがいずれも使用可能である。

【0063】熱転写受像材料は、支持体と受像層の間に中間層を有してもよい。中間層は構成する材質により、クッション層、多孔層、色素の拡散防止層のいずれか又

はこれらの2つ以上の機能を備えた層であり、場合によっては接着剤の役目も兼ねている。

【0064】熱転写受像材料に用いる支持体は転写温度に耐えることができ、平滑性、白色度、滑り性、摩擦性、帯電防止性、転写後のへこみなどの点で要求を満足できるものならばどのようなものでも使用できる。

【0065】熱転写受像材料には蛍光増白剤を用いてもよい。蛍光増白剤は褪色防止剤と組み合わせて用いることができる。

10 【0066】本発明において、熱転写色素供与材料と熱転写受像材料との離型性を向上させるために、色素供与材料及び/又は受像材料を構成する層中、特に好ましくは両方の材料が接触する面に当たる最外層に剥離剤を含有させるのが好ましい。

【0067】本発明に用いる熱転写色素供与材料および熱転写受像材料を構成する層は硬膜剤によって硬化されていてもよい。

20 【0068】ビニルスルホン系硬膜剤(N, N'-エチレン-ビス(ビニルスルホニルアセタミド)エタンなど)、N-メチロール系硬膜剤(ジメチロール尿素など)、あるいは高分子硬膜剤(特開昭62-234157号などに記載の化合物)が挙げられる。

30 【0069】熱転写色素供与材料や熱転写受像材料には褪色防止剤を用いてもよい。褪色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。受像材料に転写された色素の褪色を防止するための褪色防止剤は予め受像材料に含有させておいてもよいし、色素供与材料から転写させるなどの方法で外部から受像材料に供給するようにしてもよい。上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせ使用してもよい。

【0070】熱転写色素供与材料や熱転写受像材料の構成層には塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。

【0071】熱転写色素供与材料や熱転写受像材料の構成層には、スベリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。

40 【0072】熱転写色素供与材料や熱転写受像材料にはマット剤を用いることができる。

【0073】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を更に詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、以下の具体例に限定されるものではない。

実施例1 (合成例)

本発明の色素の合成例を示し、本発明を更に詳細に説明する。

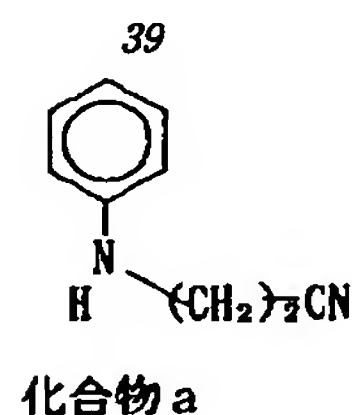
【0074】合成例1 (色素1の合成)

【0075】

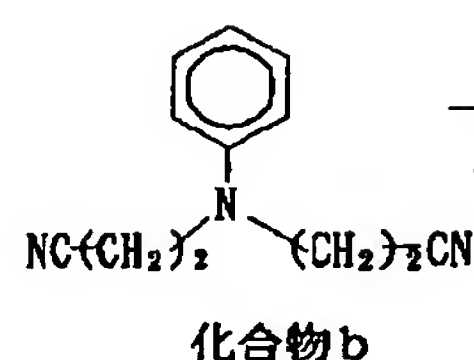
50 【化23】

(21)

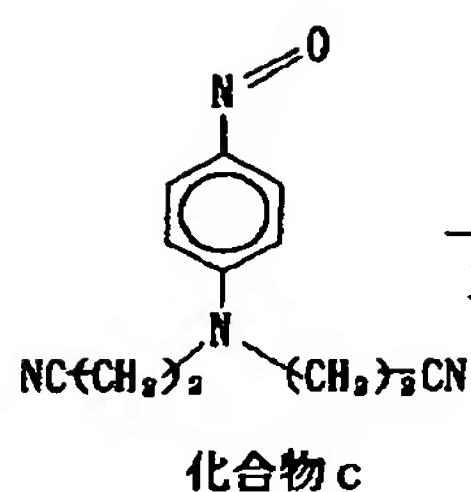
特開平5-255604



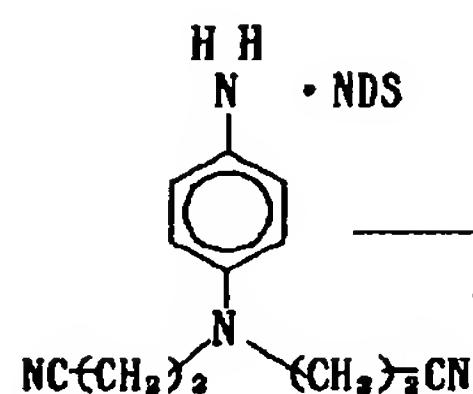
工程①



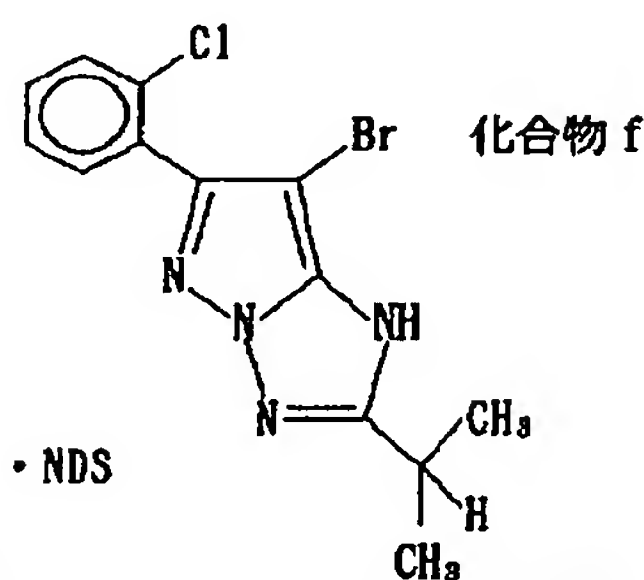
工程②



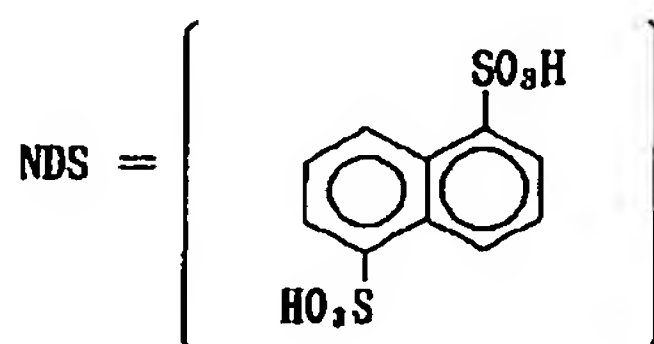
工程③



工程④



色素 1



【0076】工程1

化合物 a 100 g、アクリロニトリル 36.3 g、CuOAc・H₂O 6.8 g を 85℃ でよく攪拌し、10 時間反応させた。反応後反応液を室温まで冷却し、セライトを用いてろ過を行った。ろ液を攪拌していると結晶が析出したのでろ過を行った。結晶をよくメタノールで洗浄して、化合物 b を 56.2 g 得た。(収率 41.2%)。

【0077】工程2

化合物 b 50 g、濃塩酸 75 ml、水 150 ml、酢酸 250 ml を水冷下攪拌しているところへ、亜硝酸ナトリウム 19.0 g をゆっくり添加した。10℃ で 3 時間反応させたところ、結晶が反応液一面に析出したのでろ過を行った。結晶を水洗した後、乾燥を用い、化合物 c 46.0 g 得た。(収率 80.4%)。

【0078】工程3

化合物 c 40 g、水 50 ml、イソプロパノール 500 ml、塩化アンモニウム 4.7 g、環元鉄 98 g を還流下 20 分反応させた。反応液をセライトを用いてろ過した。ろ液に 1,5-ナフタレンジスルホン酸 63 g をメタノール 200 ml に溶解させたものを加えた。20℃ で攪拌していたところ結晶が析出したのでろ過を行い、その後メタノールで結晶をよく洗浄し、乾燥を行い、化合物 e を 62 g 得た。(収率 70.3%)。

【0079】工程4

化合物 f 1.22 g、塩化メチレン 40 ml、トリエチルアミン 1.85 g を 20℃ で攪拌しているところへ、化合物 e 2.00 g と N-プロモコハク酸イミドをゆっくり交互に分割添加した。そして 1 時間反応させた後

(22)

特開平5-255604

41

42

水200mlと酢酸エチル200mlを加えて抽出を行った。有機層を2回水洗した後硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を減圧留去して色素1の粗生成物を得た。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製し（酢酸エチル：ヘキサン＝1：5～1：2）、色素1の精製物を0.60g得た。（収率32.2%）。

【0080】mp. 166～167℃

λ_{\max} （酢酸エチル中）513nm

ϵ_{\max} （酢酸エチル中） 4.58×10^4 リットル・mol⁻¹・cm⁻¹

酸化電位 1.14 (V vs.SCE)

*【0081】酸化電位は、下記の条件で測定した。

柳本製作所（株）製ボルタンメトリックアナライザーP-1000型

電極：グラッシーカーボン

方法：静止

温度：20℃

サンプル濃度： 1×10^{-4} M

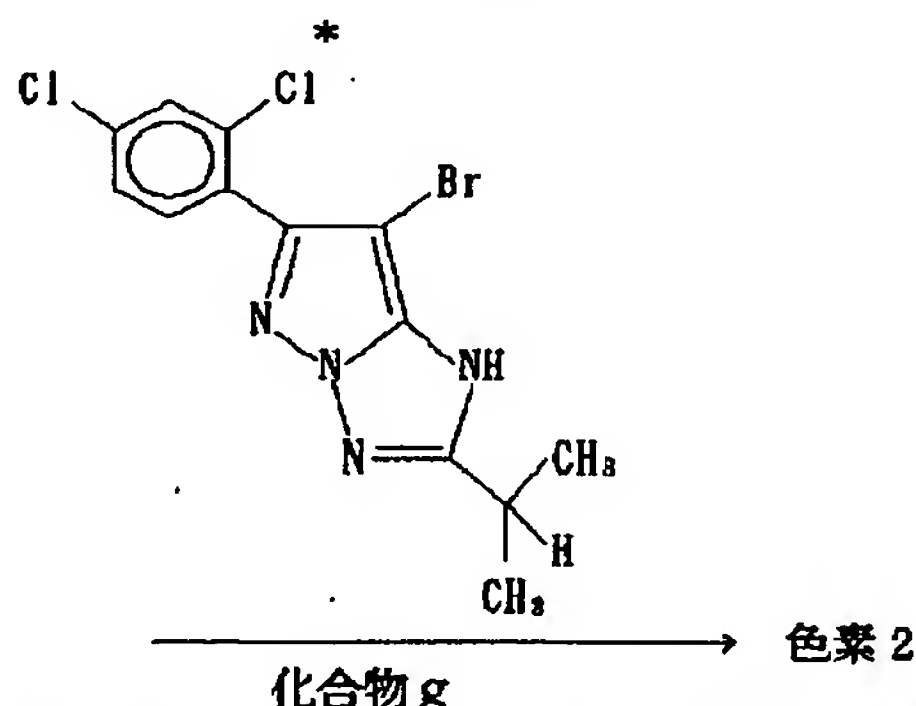
溶媒：0.1M NaClO₄ アセトニトリル溶媒

【0082】色素2の合成

【0083】

【化24】

化合物e



【0084】化合物e 3.0g、塩化メチレン30ml、トリエチルアミン4.92gを20℃で攪拌しているところへ、化合物g 4.05gとN-プロモコはく酸イミド1.58gをゆっくり交互に分割添加した。その後1時間反応させ、ついで水200mlと酢酸エチル200mlを加えた。抽出後、2回水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を留去した。アモルファス状の粗生成物にメタノール10mlと酢酸エチル3mlを加え加熱攪拌したところ結晶が析出した。結晶をろ過し、メタノールで洗浄し、乾燥して色素2を2.30g得た。（収率56.4%）。

※【0085】 λ_{\max} （酢酸エチル中）519nm

ϵ_{\max} （酢酸エチル中） 4.47×10^4 リットル・mol⁻¹・cm⁻¹

¹HNMR (200MHz・COCl₂中)

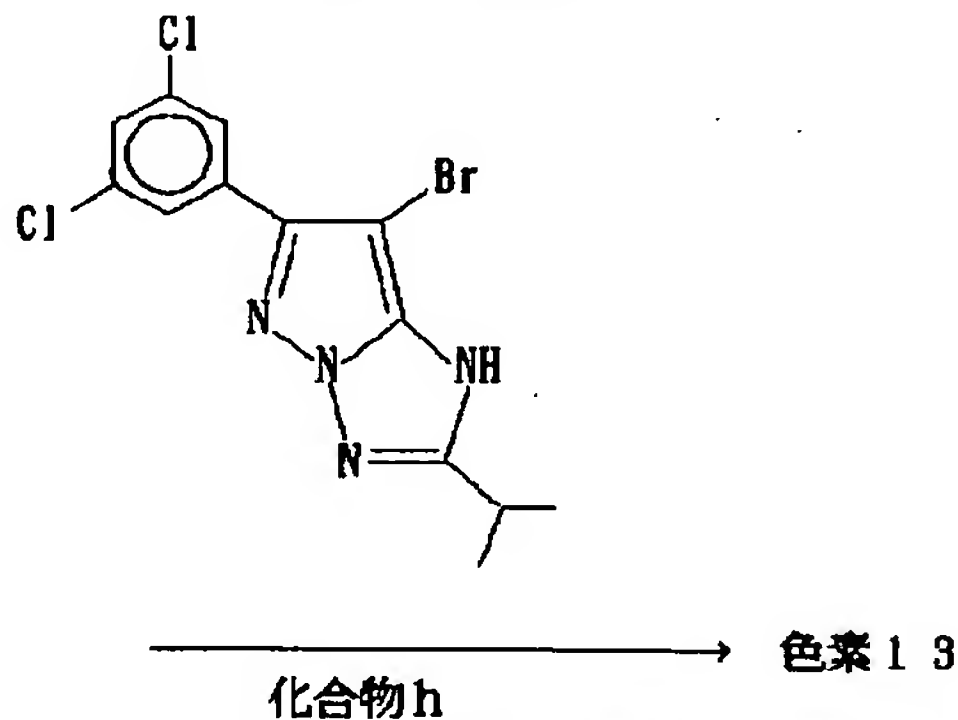
δ 1.45(d, 6H, J=7Hz)、2.75(t, 4H, J=6Hz)、3.23(q, 1H, J=7Hz)、3.95(t, 4H, J=6Hz)、6.80(d, 2H, J=7Hz)、7.37(d, d, 1H, J₁=7Hz J₂=3Hz)、7.53(m, 2H)、8.40(d, 2H, J=7Hz)

色素13の合成

【0086】

【化25】

化合物e



【0087】化合物h 6.0g、塩化メチレン120ml、トリエチルアミン9.0g、を20℃で攪拌しているところへ、化合物e 8.9gとN-プロモコはく酸イミド3.5gをゆっくり交互に分割添加した。後処理

および精製は、色素2と同様に行った。その結果、色素13を4.0g（収率49.3%）得た。

【0088】 λ_{\max} 532nm

ϵ_{\max} 4.80×10^4 リットル・mol⁻¹・cm⁻¹

その他の色素も、合成例に従って容易に合成できる。

【0089】実施例2

本発明の色素の溶液系での光堅牢性の試験を行った。試験を行った色素および結果について表1に記した。

条件：メリーゴーランドタイプ キセノン照射器（出力500W、100000ルクス）

セル：石英セル（1cm×1cm×4cm）

*フィルター：無し

溶媒：酢酸エチル

濃度： 4.0×10^{-5} mol/リットル

残存率：強制褪色試験の前後での λ_{\max} での濃度の変化で表わした。（単位%）

【0090】

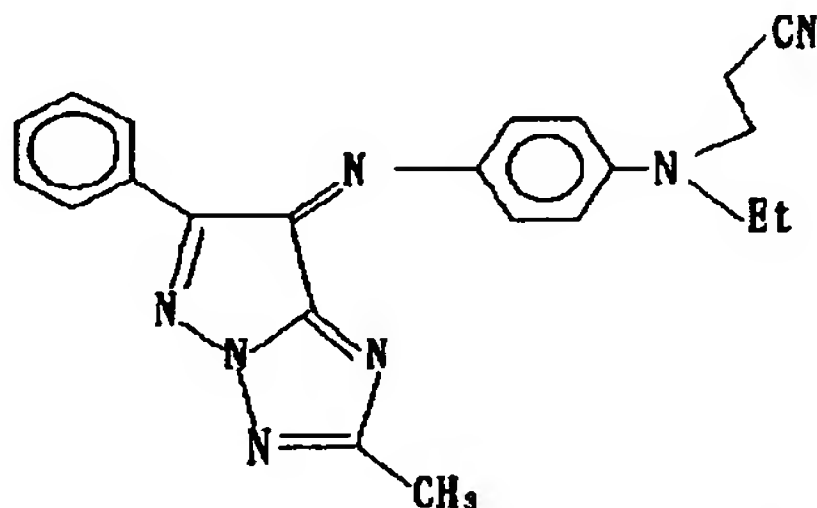
（表-1）

色素	照射時間	残存率	分解率	備考
1	60分	65%	35%	本発明
2	"	67%	33%	"
3	"	66%	34%	"
4	"	63%	37%	"
7	"	62%	38%	"
8	"	70%	30%	"
13	"	71%	29%	"
a	"	43%	57%	比較例

【0091】

※ ※【化26】

比較用色素 a



特開平2-208094号記載の色素

【0092】以上から本発明の色素が従来公知のピラゾロアゾールアゾメチン色素と比較して著しく光堅牢性が高いことが明らかである。

【0093】実施例3

（熱転写色素供与材料（3-1）の作成）支持体として裏面に耐熱滑性処理が施された厚さ6 μ mのポリエチレン★

熱転写色素供与層用塗料組成物：

色素1	10ミリモル
ポリビニルブチラール樹脂（電気化学製デンカブチラール5000-A）	3 g
トルエン	40cc
メチルエチルケトン	40cc
ポリイソシアネート（武田薬品製タケネートD110N）	0.2cc

次に上記色素1を表2に記載の他の色素に変えた以外は上記と同様にして、本発明の熱転写色素供与材料及び比較用熱転写色素供与材料（1-2）～（1-18）をそれぞれ作成した。

【0094】（熱転写受像材料の作成）支持体として厚み150 μ mの合成紙（王子油化製、YUP0-FPG-150）

受像層用塗料組成物：

ポリエステル樹脂（東洋紡製パイロン-280）	22 g
------------------------	------

★ンテレフタレートフィルム（帝人製）を使用し、フィルムの表面上に下記組成の熱転写色素供与層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚みが1.5 μ mとなるように塗布形成し、熱転写色素供与材料（3-1）を作成した。

を用い、表面に下記組成物の受像層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚さが8 μ mとなるように塗布して熱転写受像材料を作成した。乾燥はドライヤーで仮乾燥後、温度100℃のオープン中で30分間行った。

45	46
ポリイソシアネート（大日本インキ化学製KP-90）	4g
アミノ変性シリコンオイル（信越シリコン製KP-857）	0.5g
メチルエチルケトン	85cc
トルエン	85cc
シクロヘキサノン	15cc

【0095】上記のようにして得られた熱転写色素供与材料（3-1）～（3-11）と熱転写受像材料とを、熱転写色素供与層と受像層とが接するようにして重ね合わせ、熱転写色素供与材料の支持体側からサーマルヘッドを使用し、サーマルヘッドの出力0.25W/ドット、パルス巾0.15～15ミリ秒、ドット密度6ドット/mmの条件で印字を行い、受像材料の受像層にシアンもしくはマゼンタ色の色素を像状に染着させたところ、*

*転写むらのない鮮明な画像記録が得られた。次に、上記のようにして得られた記録済の各熱転写受像材料を14日間、17,000ルクスの蛍光灯に照射し、色像の安定性を調べた。ステータスA反射濃度1.0を示す部分の照射後のステータスA反射濃度を測定し、照射前の反射濃度1.0に対する残存率（百分率）でその安定度を評価した。結果を表2に記した。

【0096】

（表2）

写色素供与材料No.	色 素	最大濃度	光堅牢性（%）	備 考
1-1	1	2.1	92	本発明
1-2	2	1.8	93	"
1-3	3	2.0	92	"
1-4	4	2.3	89	"
1-5	5	1.9	94	"
1-6	8	2.5	92	"
1-7	9	2.8	93	"
1-8	13	1.6	94	"
1-9	19	1.8	93	"
1-10	21	2.1	92	"
1-11	a	2.7	76	比較例

【0097】表2から、本発明の色素は、転写濃度が高く、光堅牢性が高いことがわかる。

【0098】実施例4

実施例3の熱転写色素供与層用塗料組成物の色素1に変えて、表3に示した色素を用いて、熱転写色素供与材料（4-1）～（4-5）を作成した。実施例3で作成した受像材料を用いて印字を行ったところ、いずれの場合も転写むらのない鮮明な画像記録が得られ、濃度が高かった。また、光堅牢性も優れていた。

【0099】

（表3）

熱転写色素供与材料	色 素	
4-1	10	
4-2	11	40
4-3	12	
4-4	16	
4-5	23	

【0100】実施例3の熱転写色素供与層用塗料組成物※

（表4）

熱転写色素供与材料	樹 脂	色素	光堅牢性（残存率%）
5-1	エチルセルロース	9	93
5-2	酢酸酪酸セルロース	10	93
5-3	ポリサルホン	17	92

【0102】以下に、他の熱転写受像材料と本発明の上記熱転写色素供与材料との組合せについての樹脂5～9

を示す。

【0103】実施例5

(熱転写受像材料の作製) 支持体として厚み150 μ mの合成紙(王子油化製: YUP0-FPG-150)を用い、表面に下記組成の受像層用塗料組成物を、ワイヤーバーコー*

受像層用塗料組成物:

ポリエステル樹脂 (TP220, 日本合成化学製)	2.0 g
アミノ変性シリコンオイル (信越シリコン製 KF-857)	0.5 g
エポキシ変性シリコンオイル (信越シリコン製 KF-100T)	0.5 g
メチルエチルケトン	85 cc
トルエン	85 cc
シクロヘキサン	30 cc

【0104】実施例3および実施例4の本発明の色素を用いた熱転写色素供与材料と組み合わせて印字を行なったところ、鮮明な画像記録が得られた。また、光および熱堅牢性も優れていた。

【0105】実施例6

(熱転写受像材料の作製) 200 μ mの紙の両面にそれ※

受像層用塗料組成物:

ポリエステル樹脂 (TP220, 日本合成化学製)	25 g
アミノ変性シリコンオイル (信越シリコン製 KF-857)	0.8 g
ポリイソシアネート (大日本インキ化学製 KP-90)	4 g
メチルエチルケトン	100 cc
トルエン	100 cc

実施例3と同様にして印字したところ、鮮明で濃度の高い画像記録が得られた。また、光および熱堅牢性も優れていた。

【0106】実施例7

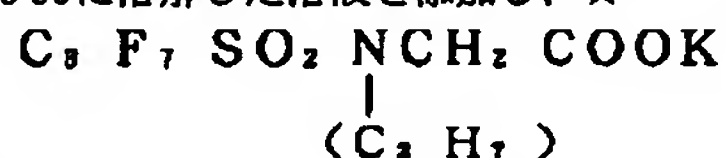
(A') ゼラチン水溶液:

ゼラチン	2.3 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (5%水溶液)	20 cc
水	80 cc

(B') 色素受容性ポリマー溶液:

ポリエステル樹脂 (東洋紡製パイロン300)	7.0 g
カルボキシ変性シリコンオイル (信越シリコン製 X-22-3710)	0.7 g
メチルエチルケトン	20 cc
トルエン	10 cc
トリフェニルフォスフェート	1.5 g

このようにして調製した分散物に、下記bで表されるフッ素系界面活性剤(a)の0.5gを水/メタノール(1:1)の混合溶媒10ccに溶解した溶液を添加し、☆



【0108】この塗料組成物を、表面にコロナ放電した厚み150 μ mの合成紙(王子油化製: YUP0-SGG-150)上にワイヤーバーコーティング法によりウェッジ膜厚75 μ mとなるように塗布し、乾燥して、熱転写受像材料を得た。実施例3及び4の本発明の色素を用いた熱転写色素供与材料と上記熱転写受像材料とを用いて、実施

*ティンギにより乾燥時の厚みが10 μ mとなるように塗布して熱転写受像材料を作製した。乾燥はドライヤーで仮乾燥後、温度100℃のオープン中で30分間行った。

※それぞれ15 μ m、25 μ mの厚みにポリエチレンをラミネートしたレジコート紙を用意し、15 μ m厚みのラミネートされた面に下記組成の受像層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングで乾燥厚み10 μ mになるように塗布し、乾燥して熱転写受像材料を作製した。

★(熱転写受像材料の作製) 下記(A')の組成のゼラチン水溶液中に(B')の組成の色素受容性ポリマーの有機溶剤溶液をホモジナイザーで乳化分散し色素受容性物質のゼラチン分散液を調製した。

☆受像層用塗料組成物を得た。

【0107】

【化27】

フッ素系界面活性剤b

例3と同様に画像の記録を行った。得られた画像は濃度が高く、鮮明であり堅牢性も高かった。

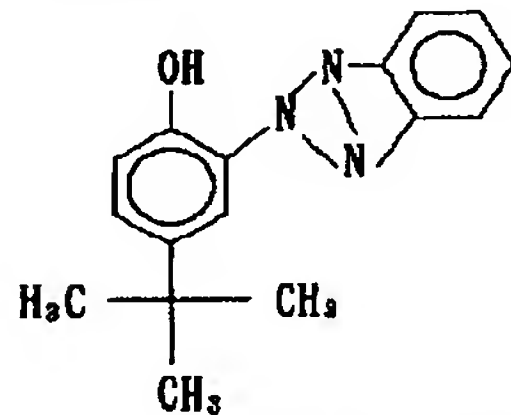
【0109】実施例8

(熱転写受像材料の作製) 次の受像層用塗料組成物を用いて、実施例1と同様に、熱転写受像材料を作製した。受像層用塗料組成物: 下記cで表される紫外線吸収剤7

gを加える以外は、実施例3の受像層用塗料組成物と同じ組成である。

【0110】

【化28】



紫外線吸収剤 c

10

【0111】実施例3及び4の本発明の色素を用いた熱転写色素供与材料を用いて、実施例3と同様に印字したところ、鮮明で濃度の高い画像が得られた。堅牢性も実施例3の受像材料を用いたときと比較して高くなってい

た。

【0112】

【発明の効果】本発明のピラゾロアゾールアゾメチン色素は、シャープな吸収を有し、光堅牢性が高く、又、熱転写色素として用いると、転写性が優れており、鮮明な画像を形成し、画像の光堅牢性が優れているという効果を有していた。

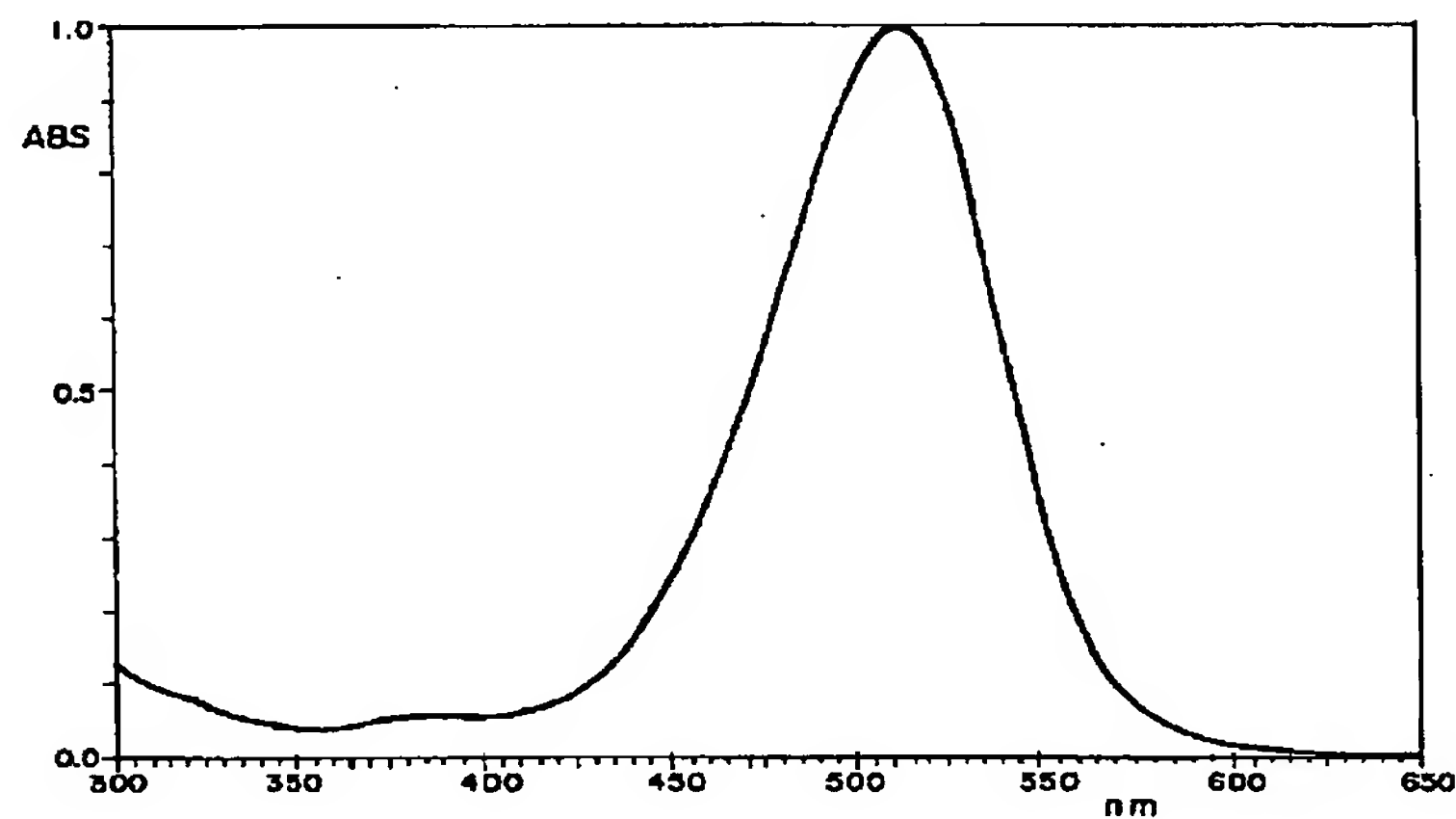
【図面の簡単な説明】

【図1】酢酸エステル中での、本発明の色素1の吸収特性を示す。

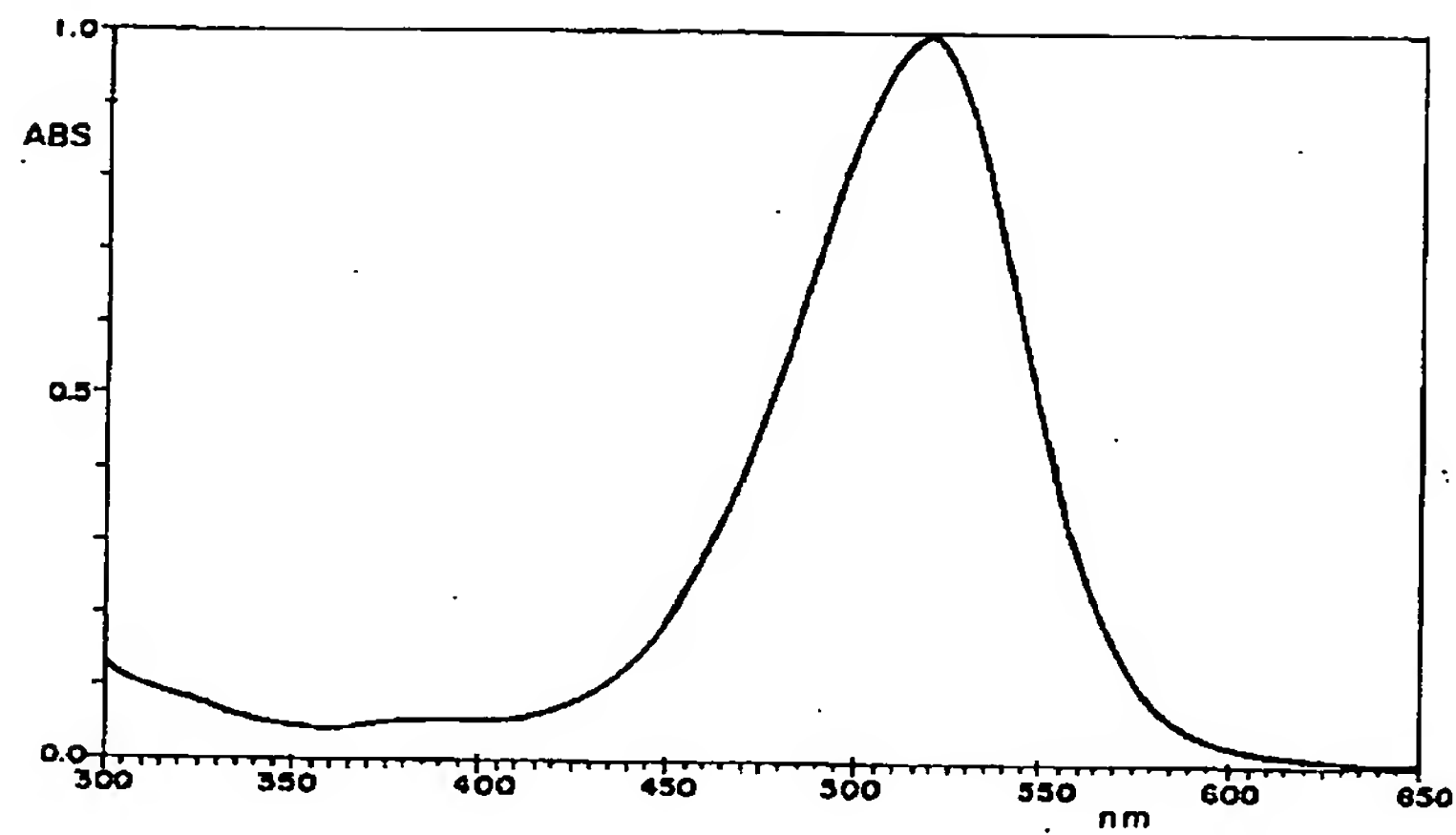
【図2】酢酸エステル中での、本発明の色素2の吸収特性を示す。

【図3】酢酸エステル中での本発明の色素13の吸収特性を示す。

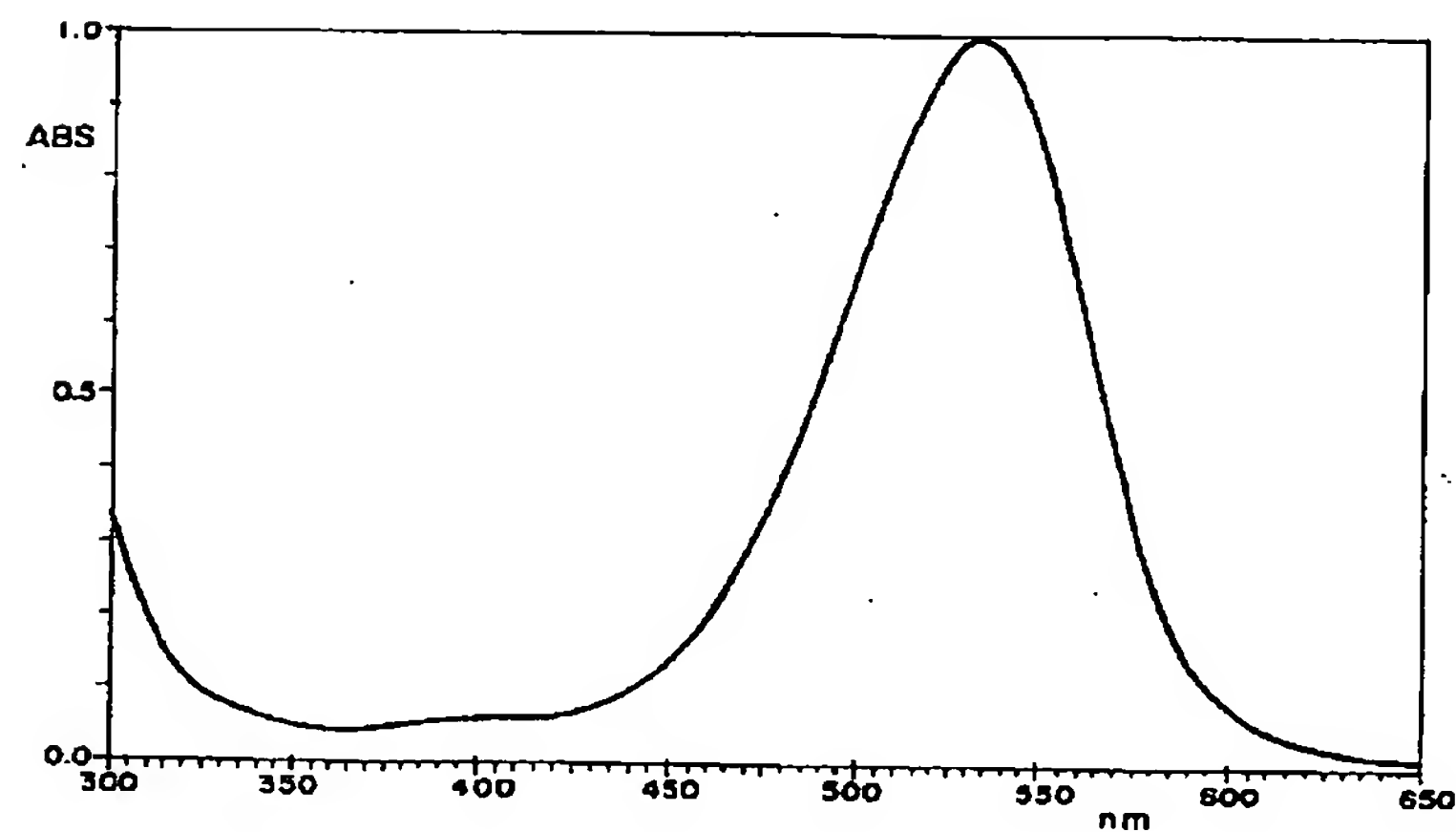
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成4年6月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】式(I I)、(I I I)および(I V)式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、各々独立に水素原子、又は、アルキル基に置換可能な置換基を表わす。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} の表わすアルキル基に置換可能な置換基の例としては、式(I)の R^8 が表わ

す、非金属の置換基の説明で述べたものを挙げることができる。その中でも、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、水素原子、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基(炭素数6~30)、ヘテロ環基(炭素数3~30)、シアノ基、ハロゲン原子、アルコキシ基(炭素数1~30)、アリールオキシ基(炭素数6~30)、オキシカルボニル基(炭素数1~30)が好ましい。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} の好ましい具体例としては、水素原子、置換又は無置換のアルキル基(炭素数1~30)。例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-オクチル、シクロヘキシル、2-クロロ

エチル、2-メトキシエチル、2-メトキシカルボニルエチル)、置換又は無置換のアリール基(炭素数6~30。例えば、フェニル、トリル、p-メトキシフェニル、m-クロロフェニル、1-ナフチル)、ヘテロ環基(炭素数3~30。例えば下記(a)、(b)、(c)、(d)の構造)、シアノ基、ハロゲン原子(クロロ、ブロモ)などが挙げられる。その中でも、水素原子、アルキル基が好ましい。式(IV)の構造のときは R^9 はアルキル基が好ましい。式(II)、(III)のときは、水素原子が好ましい。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は、水素原子が好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】式(X)、(XI)、(XII)、(XIII)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は式(I)で定義したものと同一定義である。その具体例も同じものを挙げる事ができる。 R^8 は*

*は、 R^8 と同じものを表わす。その具体例も同じものを挙げる事ができる。 R^{14} 、 $R^{14'}$ 、 $R^{14''}$ 、 $R^{14'''}$ は、水素原子又は、非金属の置換基を表わす。その具体例は、式(I)の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 で述べたものを挙げる事ができる。式(X)、(XI)、(XII)中、 R^7 、 R^8 、 $R^{8'}$ の少なくとも1つは、電子吸引性の置換基、置換されてもよいアリール基、又は水素結合性の置換基であるものが好ましい。上記置換基の具体例は、式(I)の R^7 の好ましい例のところで述べたものを挙げる事ができる。式(XIII)中、 R^{14} 、 $R^{14'}$ 、 $R^{14''}$ 、 $R^{14'''}$ は、すべて水素原子のものが好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

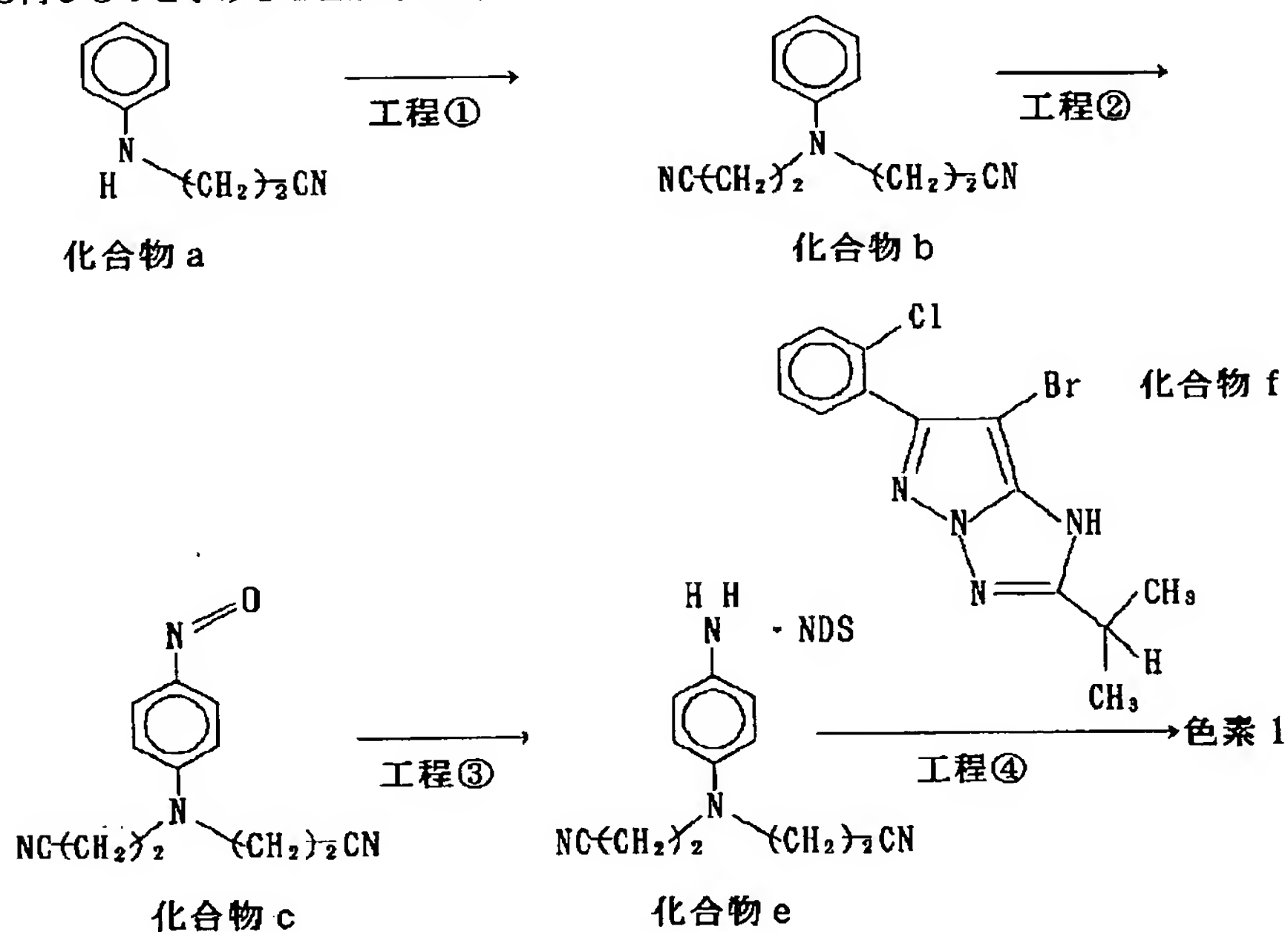
【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】

【化23】



【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正内容】

【0084】化合物g 3.0g、塩化メチレン30ml、トリエチルアミン4.92gを20℃で攪拌しているところへ、化合物e 4.05gとN-プロモコハク酸イミド1.58gをゆっくり交互に分割添加した。その後1時間反応させ、ついで水200mlと酢酸エチル200mlを加えた。抽出後、2回水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、溶媒を留去した。アモルファス状の粗生成物にメタノール10mlと酢酸エチル3

mlを加え加熱攪拌したところ結晶が析出した。結晶をろ過し、メタノールで洗浄し、乾燥して色素2を2.30g得た。(収率56.4%)。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正内容】

【0096】

(表2)

写色素供与材料No.	色 素	最大濃度	光堅牢性 (%)	備 考
3-1	1	2.1	92	本発明
3-2	2	1.8	93	〃
3-3	3	2.0	92	〃
3-4	4	2.3	89	〃
3-5	5	1.9	94	〃
3-6	8	2.5	92	〃
3-7	9	2.8	93	〃
3-8	13	1.6	94	〃
3-9	19	1.8	93	〃
3-10	21	2.1	92	〃
3-11	a	2.7	76	比較例

THIS PAGE BLANK (USPTO)